





Beiträge

zur

Chemie und Phys

in Verbindung

mit

J. J. Bernhardi, J. Berzelius, C. F. Bucholz, L. v. Crell, A. F. Gehlen, C. J. Theod. v. Grotthufs, J. P. Heinrich, S. F. Hermbstädt, F. Hildebrandt, M. H. Klaproth, H. C. Oersted, C. H. Pfaff, T. J. Seebeck C. S. Weifs

herausgegeben

vom

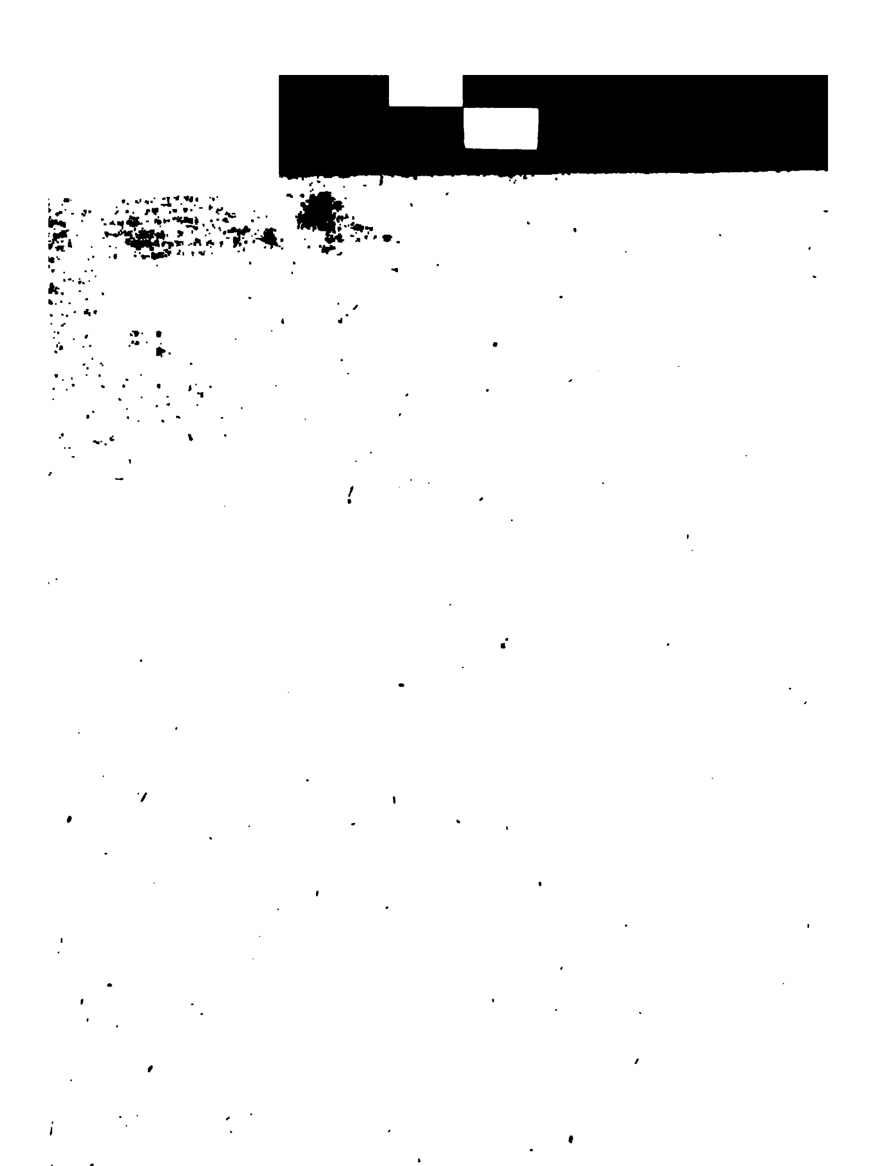
Dr. J. S. C. Schweigger,

Professor der Chemie und Physik am physikotechnischen Institute zu Nürnberg, Mitglied der Gesellschaft naturforschender Freunde in Berlin und der physikal. medicin. Gesellschaft zu Erlangen.

VII. Band.

Mit einem Steindrucke und zwei Kupfertafeln.

Nürnberg
in der Schrag'schen Buchhandlung.
1813.



Inhaltsanzeige

des siebenten Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Beiträge zu der Lehre von den bestimmten chemischen Mischungs-Verhältnissen,

von

F. C. VOGEL, Apotheker zu Bayreuth.

I. Abtheilung.

Von den Eigenschaften und den Bestandtheil-Verhältnissen mehrerer bis jetzt noch nicht dargestellten Kupfersalze.

In diesem Journale (Bd. II. S. 435) habe ich einige Beiträge zur nähern Kenntniſs sauerkleesaurer Salze gegeben, und unter andern Thatsachen den merkwürdigen und *ersten* Fall aufgeführt, *daſs sich ein und dasselbe Salz, das sauerkleesaure Kalikupfer, in zwei verschiedenen Verhältnissen mit Krystallwasser verbinden kann*, wodurch zwei Salze entstehen, von denen das eine, das verwitternde, *doppelt* so viel Krystallwasser, als das nicht verwitternde, enthält.

Der Druck jener Abhandlung fiel gerade in die Zeit, in welcher die ersten Umrisse der höchst wich-

tigen Proportionslehre des grofsen schwedischen Naturforschers Berzelius erschienen. Es war diesem geistvollen Chemiker vorbehalten, das, was man schon früher geahnet, aber wegen Mangel an Entdeckungen noch nicht zur Allgemeinheit, zu einer Regel, bringen konnte, mit einer grofsen Umsicht und mit einem seltenen Scharfsinne zu bearbeiten. Und so wird durch Berzelius eine ähnliche Gesetzmässigkeit, wie sie Kepler an den Himmelskörpern nachgewiesen hat, in der chemischen Wissenschaft herbeigeführt werden.

Was war nun natürlicher, als dafs ich meine in jener Abhandlung angeführten Analysen den, in Berzelius Lehre vorkommenden, Regeln anzupassen suchte? Ich fand aber die *völlige* Uebereinstimmung, die ich zu erwarten berechtigt war, nicht. Die mehrmaligen Wiederholungen meiner Analysen, so wie die dabei beobachtete Schärfe im Experiment, gaben mir die Versicherung, dafs von meiner Seite nicht gefehlt worden war. Da nun zu jener Zeit, die, von Berzelius zur Sicherstellung seiner Lehre ausgeführten, Analysen noch nicht im Drucke erschienen waren, so liefs sich auch nicht entscheiden, wo gefehlt worden war. Nun findet sich aber, dafs ich bis auf die unbedeutenden Fehler, die beim Experiment unvermeidlich sind, richtig experimentirt habe, und dafs die Abweichungen von der Proportionslehre allein davon herkommen, dafs ich mich bei den Berechnungen mancher Analysen bediente, die von den besten Analytikern angestellt waren, und deshalb bisher allgemein für richtig gehalten wurden, was sie doch keinesweges sind, wie Ber-

zelius gezeigt hat *). Ich werde nun die Berechnung nach richtigern Untersuchungen, nach denen

*) *Berzelius* schrieb mir sogleich über die hier erwähnte Abhandlung in einem Briefe vom 27. März 1812. folgendes: „Etwas sehr interessantes war die Abhandlung von *Vogel* über oxalsaures Kalikupfer; erstens weil diese Analysen so sehr correct gemacht sind, daſs sie ganz mit der Regel von der Zusammensetzung basischer Salze übereinstimmen, und zweitens weil sie das erste Beispiel von einem Salze geben, welches Krystallwasser in zwei verschiedenen Verhältnissen aufnehmen kann. Durch eine leichte Berechnung werden Sie finden, daſs die beiden Basen, ganz nach der Regel, gleiche Theile Sauerstoff enthalten und daſs das Wasser in dem einen Salze zwei- und in dem andern viermal so viel Sauerstoff, als die eine von den Basen enthält. Die übrigen Analysen von oxalsauren Salzen sind auch sehr gut gemacht und stimmen mit den Resultaten der Proportionslehre weit näher überein, als alle vor Vogel gemachte Analysen; ich zweifle nicht, daſs Vogel richtig gewogen hat, aber die Abweichung mag wohl davon herrühren, daſs er sich bei der Bestimmung anderer nicht ganz genauer Analysen von andern Salzen bedient hat. Es ist Ehre bringend für d. V. daſs er in seiner Analyse der oxalsauren Kalkerde das Krystallisationswasser nicht übersehen hat, was *Gay-Lussac* und *Thenard* in ihrer Analyse, worauf sie die Zerlegung der Oxalsäure gründen, gethan haben; daher kommt es, daſs ihre Analyse dieser Säure so gröblich falsch ausfällt. Nach einer von mir gemachten Analyse enthält die Oxalsäure 65,6 Theile Sauerstoff und sättiget eine Menge Base, welche $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als die Säure enthält. Es ist also leicht die Analysen Vogels durch die Berechnung zu corrigiren. Er fand z. B. die oxalsaure Kalkerde aus 38,5 Base 49,5 Säure und 12 Theilen Krystallwasser zusammengesetzt. Wenn man die Zusammensetzung dieses Salzes unter Voraussetzung einer Menge

des trefflichen Analytikers Berzelius, anstellen, und dann auch noch einige, bisher noch nicht dargestellte, neutrale und basische Doppelkupfersalze, die in ihren Elementen ganz nach Berzelius Lehre geformt sind, beschreiben. Auch werde ich vermittelst meiner Analysen und vermittelst der Proportionslehre zeigen, daſs die meisten erst kürzlich von französischen Chemikern aufgestellten Bestandtheilverhältnisse sauerkleesaurer Salze falsch sind.

Nach Berzelius sind enthalten in

100 Theilen	des Kupferoxyds .	20	Theile Sauertoff.
	des Kali . . .	16,97	
	der Sauerkleesäure	63,6	
	des Wassers . .	88,25	

Der Kürze halber habe ich in den folgenden Berechnungen den Sauerstoffgehalt des Kali zu 17 statt 16,97 angenommen.

Wasser, welche gleiche Theile Sauerstoff wie die Base enthält berechnet: so fällt sie folgendermassen aus: 38 Th. Base, 50 Th. Säure und 12 Th. Wasser." —

Obgleich *Berzelius* dieſs in einem nicht zur öffentlichen Mittheilung bestimmten Briefe schrieb, so glaube ich doch gewiſs auf seine Genehmigung rechnen zu dürfen, wenn ich, in diesem Zusammenhange, dem wissenschaftlichen Interesse zu Liebe, obige Stelle heraushebe.

Uebrigens würden Leser dieser Abhandlung, welche mit der Lehre von den chemischen Verbindungsverhältnissen, deren Grundsätze B. 2. S. 297 f. von Berzelius dargelegt wurden, vielleicht noch nicht ganz vertraut sind, gut thun, wenn sie erst nach Lesung der 2ten Abtheilung bei den hier vorkommenden Berechnungen etwas länger verweilen wollten. *d. H.*

Für die zwei sauerkleesauren Kali-Kupfersalze hatte ich folgende Bestandtheilverhältnisse aufgestellt:

Für das rautenförmige Salz

Kupferoxyd	22,5	u. diese enthalten	4,50	Sauerstoff.
Kali	27,0		4,59	
Sauerkleesäure	40,5		25,75	
Wasser	10,0		8,82	
	100,0			

Für das nadelförmige Salz

Kupferoxyd	20,50	enthalten	4,10	Th. Sauerstoff.
Kali	25,04		4,25	
Sauerkleesäure	36,46		23,30	
Wasser	18,00		15,88	
	100,00			

Die beiden eben erwähnten Kupfersalze sind Doppelsalzé, sie enthalten nämlich zwei Basen und eine Säure.

Nach Berzelius wird in diesen Salzen der Sauerstoff desjenigen unter den Bestandtheilen, welcher die geringste Sauerstoffmenge enthält, ein communis divisor für die, in den übrigen Bestandtheilen befindlichen, Sauerstoffmengen seyn.

Diese beiden Salze sind *neutrale* Doppelsalze, und da sie von einem *sauren* Salze abstammen, so muſs der Sauerstoffgehalt der beiden Basen gleich seyn. Wir finden dieses auch, bis auf unbedeutende Abweichungen, in den beiden Kupfersalzen. In dem rautenförmigen muſs der Sauerstoff der einen Base in der Sauerstoffmenge der Säure sechs- und in der des Wassers zweimal enthalten seyn.

Im nadelförmigen Salze muſs, bis auf das Wasser, dasselbe Verhältniſs Statt finden, und in diesem muſs der Sauerstoffgehalt der einen Base viermal enthalten seyn. Durch eine leichte Berechnung wird man finden, daſs auch in dem oben angeführten Bestandtheilverhältnisse der beiden Kupfersalze, dieselben Sauerstoffmengen, bis auf geringe Abweichungen, vorkommen; und daſs sich diese Abweichungen noch mehr vermindern werden, wird sich aus der Folge ergeben.

Gay-Lussac und Thenard setzen den Sauerstoffgehalt der Sauerkleesäure auf 70,69; allein Berzelius hat gezeigt, daſs diese Säure nur 63,6 Sauerstoff enthalte. Da die französischen Chemiker den, bei der Kochhitze des Wassers ausgetrockneten, sauerkleesauren Kalk zur Analyse und Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Sauerkleesäure anwendeten, so muſsten sie natürlich einen gröſsern Sauerstoffgehalt erhalten, als der trocknen Säure zukommt, weil der auf diese Art getrocknete sauerkleesaure Kalk noch 0,12 Wasser enthält, wie ich dieses im zweiten Bande S. 465. dieses Journals dargethan habe.

In derselben Abhandlung, worin die oben genannten beiden Kupfersalze vorkommen, befinden sich auch meine Analysen des sauerkleesauren Kalks und des sauren und neutralen sauerkleesauren Kali.

Für den *sauerkleesauren Kalk* habe ich angegeben:

Kalk . .	58,5;	enthalten 10,84 *)	Th. Sauerstoff
Sauerkleesäure	49,5;	. . 31,48	
Wasser . .	12,0	. . 10,59	
	100,0		

Auch hier sind die Sauerstoffmengen des Kalks und des Wassers beinahe gleich, und der Sauerstoff des Kalks, oder der des Wassers, ist in dem Sauerstoffe der Säure dreimal enthalten, ebenfalls bis auf geringe Abweichungen.

Für das *trockene neutrale sauerkleesaure Kali* **) habe ich angeführt:

Kali . .	57;	und diese enthalten 9,69	Sauerstoff.
Sauerkleesäure	43;	 27,34	
	100		

Würde man blos die ganzen Zahlen 9 = Saustoff des Kali und 27 = Sauerstoff der Säure annehmen, so wäre der Sauerstoffgehalt der Säure das Dreifache von dem des Kali; da aber 9,69 × 3 = 29,07, so ist hier der Fehler etwas bedeutender, als in den vorhergehenden Analysen. Der Grund hievon wird sich in der Folge ergeben.

---

*) Den Sauerstoffgehalt des Kalks nach Berzelius zu 28,16 in 100 Th. gerechnet.

**) In der schon mehreremale erwähnten Abhandlung kommen einige Druckfehler vor, die ich, da sie noch nicht angezeigt sind, hier kurz andeuten will: S. 442 Z. 8. lies 10 statt 18 Th. Wasser; S. 448 Anmerk. lies *neue Folge* statt Sauersalze; S. 465 Z. 18 l. 12,0 statt 22,0 Wasser; S. 467 Z. 11 l. 20 statt 40 Gran, und eben daselbst Z. 17 Loupe statt Lampe; S. 470 Z. 18 und 19 l. 57,0 statt 43,0 und 43,0 statt 57,0. *V.*

Saures sauerkleesaures Kali:

Kali . .	31,44,	enthalten	5,34	Th. Sauerstoff.
Sauerkleesäure	55,95,	. .	55,57	
Wasser . .	12,63,	. .	11,14	
	100,00			

Hier wäre zwar so ziemlich der Sauerstoffgehalt des Wassers das Doppelte von dem des Kali, aber der Sauerstoff der Säure ist weder das Sechsfache noch das Siebenfache von dem des Kali, denn $5,34 \times 6 = 32,04$ und $5,34 \times 7 = 37,38$, was mit 55,57 nicht stimmt.

Ich werde nun sogleich den Grund angeben, warum sich manche von den eben erwähnten Bestandtheilverhältnissen nicht ganz an das Berzelius'sche Gesetz anreihen.

Was den sauerkleesauren Kalk anlangt, so wird man finden, dafs das von mir aufgestellte Bestandtheilverhältnifs dem der Proportionslehre so nahe kommt, dafs der Fehler in dem Säure- und Kalkgehalt nur ½ Procent des ganzen Salzes beträgt; und da ich den Wassergehalt dieses Salzes durch ein sehr mühsames Austrocknen bestimmen und dabei äusserst vorsichtig seyn mufste, dafs keine Zersetzung dieses Salzes eintreten konnte, so wird man meine Analyse so scharf finden, als sie nur durch das Experiment gegeben werden kann. Dafs die Zerlegung dieses Salzes so gut ausgefallen ist, hat seinen Grund darin, dafs ich die Bestandtheile sogleich rein erhielt, und nicht erst, wie bei dem neutralen und sauren sauerkleesauren Kali und den Kupfersalzen, Salze bekam, nach denen ich das quantitative Verhältnifs der eben genannten Salze berechnete, welche Berechnung nun natürlich keine richti-

en Verhältnisse geben konnte, weil die zur Berechnung dienenden Salze nicht richtig zerlegt waren. etzt man nun 38 statt 38,5 Kalk und 50 statt 49,5 äure im *sauerkleesauren Kalk*: so ist dieser zuammengesetzt aus:

Kalk . .	38; diese enthalten	10,70	Th. Sauerstoff.
auerkleesäure	50; . . .	31,80	
Vasser .	12; . . .	10,59	
	100		

Man sieht deutlich, dafs die Sauerstoffmengen er Base und des Wassers einander gleich sind, und etzen wir denselben statt 10,7 oder 10,59 = 10,6 o ist $10{,}6 \times 3 = 31{,}8$ = dem Sauerstoffgehalt der äure; dieses ist also ein Multiplum mit 3 von dem auerstoffe des Kalkes, oder des Wassers. Berzelius at gefunden, dafs sich 100 Th. Sauerkleesäure mit iner Menge Base verbinden, deren Sauerstoffgehalt egen 21,2 beträgt. Nach dem eben angegebenen estandtheilverhältnisse des sauerkleesauren Kalkes, esteht dieser *trocken* aus 56,82 Säure und 43,18 Kalk; es werden sich also 100 Th. Säure mit $\frac{43{,}18 \times 100}{56{,}82} = 75{,}97$ Th. Kalk verbinden, so viel Kalk nthält aber $\frac{28{,}16 \times 75{,}97}{100} = 21{,}4$ Sauerstoff. Man erieht hieraus, dafs dieses Bestandtheilverhältnifs des auerkleesauren Kalks der Wahrheit so nahe kommt, afs sich dieser durch das feinste Experiment nicht äher wird kommen lassen. Die unbedeutenden Abweichungen in den Bruchtheilchen können in gar einen Betracht kommen; denn da der Sauerstoffgehalt der Körper selbst zum Theil durch das Experiment erforscht werden mufste, dieses aber nicht so ein geführt werden kann, dafs es die letzten Deci-

malen richtig anzeigt, so kann auch die daraus geführte Berechnung nicht völlig richtig seyn, und in ihren letzten Decimalen zutreffen. Vauquelin setzt im sauerkleesauren Kalk 44,4 Säure und 55,6 Kalk, also zu wenig Säure, zu viel Kalk und gar kein Wasser. Thomson setzt 62,5 Säure und 37,5 Kalk; hier ist der Kalkgehalt beinahe richtig, aber das Wasser hat dieser Chemiker zur Säure geschlagen. Denselben Fehler hat auch erst kürzlich Berard begangen. Dieser Chemiker macht in einer Abhandlung (Annales de Chimie Tom LXXIII. 265, etc. wovon sich eine Uebersetzung in Trommsdorfs Journal der Pharmacie 19. B. befindet) eine Reihe von Analysen sauerkleesaurer Salze bekannt, die insgesammt äusserst unrichtig ausgefallen sind. So betrachtet Berard den sauerkleesauren Kalk, der in der Wärme des kochenden Wassers ausgetrocknet ist, als wasserfrei, und stellt deshalb 0,38 Kalk und 0,62 Säure als Bestandtheile dieses Salzes auf; aber in der Wärme des kochenden Wassers verliert dieses Salz wenig oder gar kein Wasser, und zieht dasselbe, wie ich schon früher gezeigt habe, sehr bald, binnen einigen Stunden, wieder an. Eben so falsch nimmt Berard an, daſs die sublimirte Sauerkleesäure völlig trocken sey, weil sie ihm mit Kalk eine Menge sauerkleesauren Kalk lieferte, der gerade so viel Säure enthielt, als er zur Erzeugung dieses Salzes angewandt hatte, wenn man mit ihm annimmt, daſs der sauerkleesaure Kalk kein Wasser enthält. Da nun in diesem Salze das Wasser 0,12 beträgt, so läſst sich leicht berechnen, wie viel Wasser in der sublimirten Säure vorkommt. So gaben ihm 10 Grammen einer krystallisirten (nicht

sublimirten) Säure, mit Ammoniak neutralisirt und mit salzsaurem Kalke versetzt, 11,73 Grammen sauerkleesauren Kalk, und er nimmt deshalb an, dafs diese Säure aus 72,7 trockener Säure und 27,3 Wasser bestehe, da doch wegen des Wassergehalts des sauerkleesauren Kalks nur $\frac{50 \times 117,3}{100} = 58,65$ trockene Säure, und mithin 41,35 Wasser darin enthalten seyn mufsten. Wie unrichtig die von Berard aufgestellten Bestandtheilverhältnisse der sauerkleesauren Salze seyn müssen, geht schon daraus hervor, dafs ihm das, von ihm angegebene, Bestandtheilverhältnifs des sauerkleesauren Kalks und das der krystallisirten Sauerkleesäure als Grundlage bei allen seinen übrigen Zerlegungen sauerkleesaurer Salze dienen mufste. Da nun hier die Prämissen so sehr falsch sind, so können auch die daraus gezogenen Folgerungen nichts weniger als richtig seyn. Ich werde bei Gelegenheit die Correctionen der Berard'schen Angaben vornehmen; es wird sich zeigen, dafs Berard gut experimentirt hat, und deshalb seine unrichtigen Bestandtheilverhältnisse mehr von seinen zwei falschen Annahmen, als von einem Fehler im Experiment herrühren.

Was das neutrale sauerkleesaure Kali anlangt, so werden wir finden, dafs ich durch das Experiment dem wahren Bestandtheilverhältnisse so nahe gekommen bin, dafs der Fehler nur unbedeutend seyn kann. Ich berechnete die Bestandtheile dieses Salzes nach dem schwefelsaurem Kali und dem sauerkleesaurem Kalk, die ich bei der Zerlegung erhielt; da aber die von Bucholz aufgestellte Analyse des schwefelsauren Kali die völlig wahre nicht ist,

wie Berzelius dargethan hat, die von Berzelius aber zu jener Zeit, als ich die Zerlegung des neutralen sauerkleesauren Kali vornahm, noch nicht bekannt war, so konnte freilich das oben angeführte Bestandtheilverhältnifs des neutralen sauerkleesauren Kali nicht völlig richtig seyn. Bei Zerlegung dieses Salzes erhielt ich von 100 Th. 102 Th. schwefelsaures Kali; dieses Salz besteht nach Berzelius aus 46,214 Schwefelsäure und aus 53,786 Kali; hingegen nach Bucholz aus 43,33 Säure, 55,66 Kali und 1,0 Wasser. Krystallwasser ist aber nach Berzelius Versuchen in diesem Salze gar nicht vorhanden, und wenn etwa 0,01 in den *gröfsern* Krystallen vorkommt, so ist dieses blos mechanisch eingeschlossenes Wasser von der Mutterlauge. Nach dem Berzelius'schen Bestandtheilverhältnisse des schwefelsauren Kali sind in 102 Th. dieses Salzes 54,85 Kali (statt 56,77 nach Bucholz) enthalten. Der sauerkleesaure Kalk, den ich von 100 Th. des neutralen sauerkleesauren Kali erhielt, betrug 87 Th. und diese enthalten nach meiner Zerlegung 43,5 Sauerkleesäure. Das Uebrige von 100 Th., nämlich 100 — (54,85 + 43,5) = 1,65 mufste Wasser seyn. Das *trockene* neutrale sauerkleesaure Kali hat demnach 55,78 Kali und und 44,22 Säure. Thomson führt 55,13 Kali und 44,87 Säure an; so dafs also unsere beiden Verhältnisse für ein und dasselbe gelten können; und sehr strenge genommen ist das wirkliche Bestandtheilverhältnifs das Mittlere zwischen dem meinigen und dem von Thomson. Es besteht demnach das *trockene neutrale sauerkleesaure Kali* aus:

Kali	55,5	diese enthalten	9,43	Th.
Sauerkleesäure	44,5	- - -	28,50	Sauerst.
	100,0			

Wir finden, dafs der Sauerstoff der Säure genau das Dreifache von dem des Kali ist, denn 9,45 × 3 = 28,29. Vergleicht man das eben angeführte Bestandtheilverhältnifs mit dem, welches ich durch das Experiment gefunden habe (55,78 Kali und 44,22 Säure) so wird man kaum einen Unterschied finden. Dafs diese Berechnungen nicht auf das Schärfste eintreffen können, ist klar genug, als dafs man noch etwas darüber erwähnen sollte; so besteht nach Berzelius das schwefelsaure Kali aus 46,214 Säure und 53,786 Kali, und setzt man in die Schwefelsäure 0,6 Sauerstoff, so hat man in 46,214 Säure 27,72 und in 53,786 Kali 9,14 Sauerstoff; nun ist 9,14 × 3 = 27,42, und der Sauerstoff der Säure ist etwas mehr als das Dreifache von dem des Kali. Es ist aber einleuchtend, dafs wenn gleich das Verhältnifs der Bestandtheile an sich gerade so ist, dafs der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem des Kali ist, doch durch das Experiment nicht immer, und nur zufällig, die schärfste Annäherung an das absolute Bestandtheilverhältnifs gefunden werden kann. Wird nun ein so kleiner Fehler durch mehrere Berechnungen durchgeführt, so wird er immer bedeutender (oder wie Berzelius sagt: er wird multiplicirt) und kann mithin zuletzt auffallend werden.

Durch eine leichte Berechnung wird man finden, dafs auch hier 100 Sauerkleesäure eine Menge Base (Kali) sättigen, die 21,2 Sauerstoff enthält. Berard nimmt in dem neutralen sauerkleesauren Kali 50,68 Kali und 49,32 Säure an; er erhielt nämlich bei der Zerlegung dieses Salzes 4,212 Gram. Kali und 6,545 Gram. sauerkleesauren Kalk; dieser letztere besitzt nach ihm 40,57 Säure; aber dieses Salz ist nicht

wasserfrei; nimmt man in ihm, nach meiner Zerlegung, 0,12 Wasser an, so enthalten 6,543 Gramm. nur $\frac{50 \times 65,43}{100}$ = 32,71 Säure und da 32,71 Säure + 42,12 Kali = 74,83 ist, so ist $\frac{42,12 \times 100}{74,83}$ = 56 . . .; also besteht nach Berard das neutrale sauerkleesaure Kali im trocknen Zustande und in geraden Zahlen aus 56 Kali und 44 Säure, was mit meinem Bestandtheilverhältnisse gut übereinstimmt.

Da wir wissen, daſs in den sauren Salzen 2 und 4 Mal so viel Säure vorkommt, als in den Neutralsalzen, so ist durch das Bestandtheilverhältniſs des neutralen sauerkleesauren Kali, auch das des sauren sauerkleesauren Kali gegeben. Es besteht demnach das *trockene saure sauerkleesaure Kali* aus:

Kali	58,41	enthalten	6,53	Th.
Sauerkleesäure	61,59	- -	39,17	Sauerst.
	100,00			

Es ist aber 6,53 × 6 = 39,18 und der Sauerstoff der Säure ist das Sechsfache von dem des Kali.

Da ich nach meiner Zerlegung des sauren sauerkleesauren Kali 56,5 schwefelsaures Kali und 113 sauerkleesauren Kalk erhielt, so müssen sich, wenn auch das schwefelsaure Kali nach Berzelius berechnet wird, für 56,5 dieses Salzes im trocknen Zustande 34,96 Kali und 65,04 Sauerkleesäure ergeben, ein Verhältniſs, das durchaus nicht richtig seyn kann. Da alle meine übrigen Zerlegungen der sauerkleesauren Salze so richtig ausgefallen sind, und ich mir einer groſsen Sorgfalt im Experiment bewuſst bin, so kann der Fehler weder an der Wage, noch an einem Mangel an Vorsicht liegen. Ich erinnere mich noch sehr gut, daſs ich bei Zerlegung dieses Salzes sehr

unbeständige Resultate erhalten habe. Ich glaubte damals, die Ursache liege darin, daſs die gröſseren Krystalle dieses Salzes mehr Wasser, als die kleinern enthielten. Ich pulverte deſshalb eine ziemliche Quantität dieses Salzes, trocknete es an der Luft, und stellte nun Zerlegungen damit an, deren Resultate zwar unter sich übereinstimmend, aber, wie sich so eben ergeben hat, doch nicht übereinstimmend mit der Proportionslehre waren. Worin liegt nun aber diese groſse Abweichung? Ich glaube Berard hat die Ursache hievon aufgefunden. Er führt in der schon erwähnten Abhandlung an, daſs sich das im Handel vorkommende, Sauerkleesalz bisweilen im Zustande des übersauren sauerkleesauren Kali (des Quadroxalats), das zuerst Wollaston durch Kunst dargestellt hat, befinde. Es ist wahrscheinlich, daſs mein saures sauerkleesaures Kali *etwas* von dem Quadroxalat enthielt, daher der beständige und bedeutend gröſsere Säuregehalt in diesem Salze.

Berard setzt für das saure sauerkleesaure Kali 65,8 Säure und 34,2 Kali; er erhielt nämlich bei der Zerlegung dieses Salzes 10,6 Gramm. sauerkleesaurem Kalk; diese enthalten aber wegen des Wassergehaltes vom 0,12 nur 53 Säure und daher $53 + 34{,}2 = 87{,}2$ und $\frac{53 \times 100}{87{,}2} = 60{,}77 =$ dem Säuregehalt. der mit dem durch Berechnung aus dem Bestandtheilverhältnisse des neutralen sauerkleesauren Kali gefundenen, gut zusammenstimmt.

Die Zusammensetzung des Quadroxalats nach Berard kann eben so wenig richtig seyn, da sie wieder nach der fehlerhaften Bestandtheilsangabe des sauerkleesauren Kalks bestimmt ist. In diesem Salze

mufs aber viermal so viel Säure, als im neutralen Salze vorkommen, und mithin bestehet das *über-saure sauerkleesaure Kali* aus

Kali	23,76;	enthalten	4,04	Th. Sauerstoff.
Sauerkleesäure	76,24;		48,48	
	100,00			

Es ist aber 4,04 × 12 = 48,48 und der Sauerstoff der Säure ist das Zwölffache von dem des Kali.

Was die beiden sauerkleesauren Kalikupfersalze anbelangt, so bekam ich bei ihrer Zerlegung für das rautenförmige Salz 48,5 und für das nadelförmige Salz 45 schwefelsaures Kali auf 100 Th; es enthält also ersteres nach Berzelius 26,08 Kali (statt 27 nach Bucholz) und letzteres 24,2 (statt 25.04). Das Bestandtheilverhältnifs ist deshalb nach meinem Experiment

für das rautenförmige Salz:

Kupferoxyd	22,50	u. diese enthalten	4,50	Th. Sauerstoff.
Kali	26,08		4,42	
Sauerkleesäure	41,42		26,54	
Wasser	10,00		8,82	
	100,00			

für das nadelförmige Salz:

Kupferoxyd	20,50	enthalten	4,10	Th. Sauerstoff.
Kali	24,20		4,11	
Sauerkleesäure	37,50		23,72	
Wasser	18,00		15,88	
	100,00			

Die Sauerstoffmengen in beiden Salzen stehen hier unter sich in einem solchen Verhältnisse, dafs sie mit der Proportionslehre sehr gut stimmen, und das Experiment hat alles geleistet, was bei Untersu-

chung solcher Salze, die ohne Zersetzung keine große Hitze aushalten können, und von denen das eine so leicht verwittert, gefordert werden kann.

Da wir in dem neutralen und mithin in dem sauren sauerkleesauren Kali das Bestandtheilverhältnifs so rein aufgefunden haben, so will ich nun noch zeigen, wie sich die beiden Kupfersalze sehr leicht aus dem Bestandtheilverhältnisse des sauren sauerkleesauren Kali construiren lassen. Da in dem ebengenannten Salze noch einmal so viel Säure als im neutralen Salze zugegen ist, so mufs die überschüssige Säure (die zweite Hälfte) so viel Kupferoxyd aufnehmen, dafs dessen Sauerstoffgehalt dem der Base im neutralen Salze, dem Kali, gleich kommt, wenn das neutrale sauerkleesaure Kalikupfer entstehen soll. Wir können demnach das *trockne sauerkleesaure Kalikupfer* in folgende Bestandtheilfactoren zerfällen

Saures sauerklee-saures Kali	neutrales klees. Kali	29	Kali, enthalten	4,9	Sauerstoff.
		23,25	46,5 Sauerklees.		
Sauerkleesaures Kupfer		23,25			
		24,50	Kupferoxyd	4,9	
		100,00			

Es enthalten hier das Kupferoxyd und das Kali gleiche Mengen Sauerstoff; 29 Th. Kali geben mit 23,25 Säure neutrales sauerkleesaures Kali; 29 Th. Kali mit 46,5 Säure saures sauerkleesaures Kali, und 24,5 Kupferoxyd mit 23,25 Säure das sauerkleesaure Kupfer; und endlich ist das trockene sauerkleesaure Kalikupfer aus 29 Kali 46,5 Säure und 24,5 Kupferoxyd zusammengesetzt, ein Verhältnifs, das mit dem

aus dem krystallisirten rautenförmigen Salze berechneten (29 Kali 46 Säure und 25 Kupferoxyd) also mit dem durch das Experiment gegebenen Verhältnisse, sehr gut zusammenstimmt.

Könnte man versichert seyn, dafs das Kupferoxyd, das Kali, die Sauerkleesäure und das Wasser, in aller Schärfe genommen, genau so viel Sauerstoff enthalten, als Berzelius in ihnen annimmt, so könnte man natürlich durch blose Berechnung ein Bestandtheilverhältnifs des sauerkleesauren Kalikupfers aufstellen, das bis in seine letzten Decimalen richtig seyn müfste; allein da wir nicht gewifs behaupten können, ob der, in jenen Körpern angenommene Sauerstoffgehalt der wirklich wahre und nicht blos annähernde ist, so liefse sich zwar eine unter sich richtige, vielleicht aber auch von der Wirklichkeit etwas abweichende, Berechnung anstellen, und deshalb will ich das, durch das Experiment aufgefundene, Bestandtheilverhältnifs der beiden *krystallisirten* Kupfersalze, das ja ohnehin sehr gut mit der Proportionslehre stimmt, nicht durch Berechnungen noch stimmender zu machen suchen.

Ich habe in der schon mehreremale erwähnten Abhandlung gezeigt, dafs sich beide Kupfersalze *ohne Zersetzung* in reinem Wasser *nicht* auflösen, und dafs beide, um in Wasser ohne Zersetzung aufgelöst zu werden, neutrales sauerkleesaures Kali nöthig haben. Da ich so eben gezeigt habe, dafs sich im sauren sauerkleesauren Kali alle überschüssige Säure mit dem Kupferoxyd verbindet, und *alles* hiebei entstandene sauerkleesaure Kupfer mit dem ebenfalls entstandenen *neutralen* sauerkleesauren Kali in Verbindung tritt, so lassen sich auch alle Erscheinun-

gen, die bei der Bildung des sauerkleesauren Kalikupfers vorfallen, sehr gut erklären. Bringt man sauerkleesaures Kupfer zu einer Lösung des neutralen sauerkleesauren Kali in Wasser, so wird nicht die ganze Menge dieses letztern Salzes, welche mit dem erstern sauerkleesauren Kalikupfer bilden konnte, in Verbindung gehen, oder mit andern Worten: nicht alles sauerkleesaure Kupfer wird von dem neutralen sauerkleesauren Kali aufgelöst, *gesättigt*, werden, sondern nur so viel, daſs noch ein Theil des letztern überschüssig bleibt, um das entstandene sauerkleesaure Kalikupfer im Wasser aufgelöst erhalten zu können. Wird dieses Kupfersalz auf die Art bereitet, daſs man saures sauerkleesaures Kali mit Kupferoxyd kocht, oder digerirt, so wird zwar alle überschüssige Säure mit dem Kupferoxyd, sauerkleesaures Kupfer bilden, aber dieses so eben entstandene Salz (das sauerkleesaure Kupfer) wird nicht ganz aufgelöst bleiben, sondern ein Theil wird sich ausscheiden (wie es das Experiment auch wirklich giebt) und zwar darum, damit so viel des neutralen sauerkleesauren Kali frei werde, als zur Auflösung des entstandenen sauerkleesauren Kalikupfers erforderlich ist. Diese Erfahrung scheint dem obigen Satz zu widersprechen, daſs nämlich *alles* bei der Zusammenwirkung des sauren sauerkleesauren Kali und des Kupferoxyds entstandene sauerkleesaure Kupfer mit dem ebenfalls entstandenen neutralen sauerkleesauren Kali in Verbindung trete, allein dieser Widerspruch ist nur scheinbar, denn wird das krystallisirte sauerkleesaure Kalikupfer in Wasser aufgelöst, so wird gerade so viel sauerkleesaures Kupfer und so viel neutrales sauerkleesaures Kali aus-

geschieden, daſs beide sauerkleesaures Kalikupfer geben könnten; es bleibt mithin in der Flüssigkeit noch ein Theil unverändertes sauerkleesaures Kalikupfer, das als aus saurem sauerkleesauren Kali und so viel Kupferoxyd, als die überschüssige Säure sättigen kann, zusammengesetzt anzusehen ist. Bringt man in das Wasser, worin saures sauerkleesaures Kali und Kupferoxyd auf einander wirken, *zuvor* neutrales sauerkleesaures Kali, so wird *alles* durch die überschüssige Säure gebildete sauerkleesaure Kupfer von dem dadurch entstandenen neutralen sauerkleesauren Kali zu sauerkleesauren Kalikupfer aufgenommen werden. Das vorher zugesetzte Salz dient aber blos dazu, das sauerkleesaure Kalikupfer in Wasser aufgelöst zu erhalten, denn bei der Krystallisation scheidet sich dieses aus und ersteres bleibt in der Flüssigkeit.

Das neutrale sauerkleesaure Kali, welches das sauerkleesaure Kalikupfer aufgelöst erhält, ist wahrscheinlich die Ursache, warum sich dieses Salz Anfangs mit dem Einfachen, dann mit dem Doppelten an Krystallwasser herauskrystallisirt, wie ich auch schon bei der Beschreibung dieses Salzes angegeben habe. Diese Erscheinung, daſs sich ein Salz in zwei verschiedenen Verhältnissen mit Krystallwasser verbinden kann, ist merkwürdig, und steht bis jetzt nur ganz allein da. Meine Absicht ging deshalb dahin, zu prüfen, ob auch nicht andere sauerklee-Kupfersalze und auch schwefelsaure Kupfersalze, ein ähnliches Verhalten zeigen. Ich bereitete mir deshalb noch ein *sauerkleesaures Natronkupfer*, *drei unter sich verschiedene sauerkleesaure Ammoniakkupfersalze*, und ein *schwefelsaures Kalikupfer*. Diese

Salze sind wohl der Theorie nach schon da gewesen, allein meines Wissens sind sie noch nicht dargestellt worden, und von dem sauerkleesauren Ammoniakkupfer wird man kaum vermuthet haben, daſs es drei unter sich verschiedene Salze vorstellen könne.

Das sauerkleesaure Natronkupfer.

Um nicht erst sauerkleesaures Natron zur Erzeugung dieses Salzes bereiten zu dürfen, sättigte ich eine Auflösung des sauren sauerkleesauren Kali mit Natron und goſs dann eine gesättigte Auflösung des schwefelsauren Kupfers in Wasser hinzu. Es entstand Anfangs ein pulverartiger Niederschlag, der durch Schütteln wieder verschwand. Durch Verdunstung dieser Mischung krystallisirte zuerst rauten- und nadelförmiges sauerkleesaures Kalikupfer, dann das sauerkleesaure Natronkupfer. Durch Digestion oder Kochen des neutralen sauerkleesauren Natron mit sauerkleesaurem Kupfer entsteht ebenfalls das sauerkleesaure Natronkupfer. Es krystallisirt büschel- und nadelförmig. Die dunkelhimmelblauen Nadeln stellen 4seitige Säulen, bald mit zwei breiten und zwei schmalen, bald mit gleichen Seitenflächen vor. Es zerflieſst nicht und verwittert auch nicht. *Es hat die merkwürdige Eigenschaft im Sonnenlichte sehr schnell und im Schatten allmählig grün, dann schwarzbraun zu werden, ohne von seinem Gewichte, seiner Form, und wie es scheint auch von seinem Glanz, etwas zu verlieren.*

Es ist im Wasser schwer auflöslich, und wird darin nur durch Zersetzung, wie das sauerkleesaure Kalikupfer, aufgelöst; indem sich sauerkleesaures Kupfer ausscheidet, entsteht eine Portion sauerklee-

saures Natron, das nun das übrige Salz unzersetzt auflösen kann.

Versetzt man das zur Auflösung erforderliche Wasser mit neutralem sauerkleesauren Natron, so erfolgt keine Zersetzung, wohl aber, wenn man statt dieses Salzes saures sauerkleesaures Natron anwendet. Ich habe noch kein sauerkleesaures Natronkupfer darstellen können, das sich in mehr als einem Verhältnisse mit Krystallwasser verbindet. Durch Erwärmung verliert dieses Salz 0,11 Krystallwasser; es behält dabei seine Form und wird blasblau; auch geglüht verändert es seine Form nicht, es wird schwarzbraun und wird es nicht lange genug geglüht, so hinterläſst es ausgelaugt ein mit metallischem Kupfer vermengtes Kupferoxyd, das in Salpetersäure aufgelöst und wieder geglüht 23,5 in 100 Th. Salz beträgt. Die Lauge des geglühten Salzes giebt mit Schwefelsäure auf das vorsichtigste gesättigt 43,5 Procente geglühtes schwefelsaures Natron, welche nach Berzelius 19,02 Natron enthalten, in welchem nach demselben Chemiker 4,88 Sauerstoff zugegen seyn müssen.

Es besteht dem nach das *sauerkleesaure Natron Kupfer* aus:

Kupferoxyd .	23,50,	enthalten 4,70	Th. Sauerstoff.
Natron . .	19,02,	 4,88	
Sauerkleesäure	46,48,	. . . 29,82	
Wasser . .	11,00,	. . . 9,70	
	100,00		

Man sieht, daſs der Sauerstoffgehalt in beiden Basen gleich, der des Wassers das Doppelte von dem der einen Base, und der der Säure das Sechsfache davon ist.

Da Berzelius die Bemerkung gemacht hat, daſs durch das Glühen des salpetersauren Kupfers etwas von diesem Kupfersalze fortgeführt wird, so kann man leicht 24 statt 23,5 Procente Kupferoxyd in diesem Salze annehmen, und man kann deſshalb *ohne allen Fehler* folgendes Bestandtheilverhältniſs in ganzen Zahlen aufstellen:

			Sauerstoff		
Kupferoxyd .	24,	enthalten	4,80.		
Natron . . .	19,	- -	4,87.		
Sauerkleesäure	46,	- -	29,25.	4,87	$\times 6 = 29{,}22$
Wasser . . .	11,	- -	9,70.		$\times 2 = 9{,}74$
	100				

Aus diesem Bestandtheilverhältnisse läſst sich nun leicht das des neutralen sauerkleesauren Natrons ableiten; denn das sauerkleesaure Natronkupfer ist zu betrachten, als bestände es aus sauerkleesauren Kupfer und neutralen sauerkleesauren Natron. Die 24 Th. Kupferoxyd verbinden sich beinahe mit 23 Th. Säure zu sauerkleesaurem Kupfer, die übrigen 23 Th. Säure, welche 14,62 Sauerstoff enthalten, verbinden sich mit den 19 Th. Natron, welche 4,87 Sauerstoff enthalten, zu neutralem sauerkleesauren Natron; und da $4{,}87 \times 3 = 14{,}61$, so ist wirklich der Sauerstoff der Base in dem der Säure 3 ganze Mal enthalten. Es besteht demnach das *trockne sauerkleesaure Natron* aus

Natron	45,23	enthalten	11,60	Th. Sauerst.
Sauerkleesäure	54,77	- -	34,83	
	100,00			

Es ist aber $11{,}6 \times 3 = 34{,}8$. Durch eine leichte Berechnung wird man auch finden, daſs nach die-

sem Verhältnisse 100 Th. Säure eine Menge Natron sättigen, die genau 21,2 Sauerstoff enthält; und hieraus ergiebt sich, daſs dieses Verhältniſs das wahre ist.

Berard setzt für das sauerkleesaure Natron 58,92 Säure und 41,08 Natron. Erstere würde 57,47 und letzteres 10,54 Sauerstoff enthalten, aber 10,54 $\times$ 5 = 51,62 und 10,54 $\times$ 4 = 42,16 also in beiden Fällen nicht 57,47 und mithin ist dieses Verhältniſs auch nicht richtig; dann darf der Sauerstoff der Säure eigentlich auch nur das Dreifache (und nicht Vierfache) von dem der Base seyn. Berard hat dieses Verhältniſs aus den Bestandtheilen des sauerkleesauren Kalks und der krystallisirten Sauerkleesäure, worin er zu wenig Wasser annimmt, berechnet. 10 Gramm. krystallisirte Säure mit Natron gesättigt, geglüht u. s. w. gaben ihm 5,064 reines Natron. 100 Gramm. Säure enthalten aber, nach der, am Eingange dieser Abhandlung angeführten, Berichtigung des Wassergehalts der Berard'schen krystallisirten Sauerkleesäure nur 58,65 trockne Säure; und 50,64 + 58,65 = 109,29 und $\frac{50,64 \times 100}{109,29}$ = 46,33 also erhielt Berard durch das Experiment 46,33 Natron und 53,67 Sauerkleesäure, was mit dem von mir aufgestellten Bestandtheilverhältnisse gut stimmt.

Die Zusammensetzung des *sauren sauerkleesauren Natron* nach Berard kann eben so wenig richtig seyn. Da in diesem Salze noch ein Mal so viel Säure als im neutralen Salze vorkommt, so läſst sich dessen Bestandtheilverhältniſs leicht berechnen. Es besteht demnach aus:

Natron	29,22	enthalten	7,5	Th. Sauerst.
Sauerkleesäure	70,78	– –	45,0	
	100,00			

Es ist aber $7{,}5 \times 6 = 45$.

Das blätterige sauerkleesaure Ammoniakkupfer.

(*Neutrales sauerkleesaures Ammoniakkupfer*)

Ich glaubte, vermittelst des ammoniakalischen sauerkleesauren Kali und schwefelsauren Kupfers, sauerkleesaures Ammoniakkupfer hervorbringen zu können; allein als ich die concentrirten Auflösungen beider Salze zusammengoſs, entstand sogleich sauerkleesaures Kalikupfer, als ein sandartiger Bodensatz, der, mit Wasser versetzt und in der Wärme behandelt, sauerkleesaures Kalikupfer in rauten- und nadelförmiger Gestalt gab. In der Mutterlauge war noch schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak u. s. w. zugegen; aber es entstand kein ammoniakalisches Kupfersalz. Auch kein ammoniakalisches sauerkleesaures Kalikupfer wurde erzeugt. Das bei diesem Prozeſs entstandene rautenförmige Salz gab zwar mit Aetzkali eine Spur von Ammoniakgas, allein da dieses Salz durch Glühen seinen vollen Kaligehalt gab, und die Eigenschaft hat, in der Hitze etwas zu knistern, so rührte diese Spur von Ammoniak von etwas eingeschlossener Mutterlauge, die schwefelsaures Ammoniak enthielt, her; und da das nadelförmige sauerkleesaure Kalikupfer mit Aetzkali gar keinen Ammoniakgeruch gab, und dieses Salz verwittert und in der Wärme nicht knistert, so haben wir hier einen Beweis mehr, daſs nach Berzelius

das Wasser das in der Hitze das Knistern der Salze bewirkt, kein Krystallwasser seyn kann.

Wir ersehen aus dem eben angeführten Prozesse, daſs sich nicht alle Schwefelsäure des schwefelsauren Kupfers mit allem Kali des ammoniakalischen sauerkleesauren Kali verbindet, und wiederum, daſs nicht das Kupferoxyd, die Sauerkleesäure und das Ammoniak mit einander in Verbindung treten, sondern daſs das Kali, die Sauerkleesäure und das Kupferoxyd eine nähere Verwandtschaft zu einander besitzen, als das Kali gegen die Schwefelsäure hat, wenn, wie hier, für die letztere Ammoniak zugegen ist. Ich versuchte nun die Bildung, des sauerkleesauren Ammoniakkupfers vermittelst des neutralen sauerkleesauren Ammoniaks und sauerkleesauren Kupfers. Werden beide Salze mit einander in Digestion gesetzt, so wird letzteres bald aufgelöst. Die Auflösung liefert durch Verdunsten Krystalle, die kleine, dachziegelförmig auf einander liegende rhomboidalische Blättchen von dunkelhimmelblauer Farbe vorstellen. In der Mutterlauge befindet sich neutrales sauerkleesaures Ammoniak. Dieses neue Salz bleibt an der Luft beständig, ja es verändert sich kaum in der Kochhitze des Wassers, und verliert mithin in gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak. Es ist im Wasser so schwer auflöslich, wie das sauerkleesaure Kalikupfer, und löst sich darin nur durch Zersetzung auf; indem sauerkleesaures Kupfer ausgeschieden wird, wird ein Theil sauerkleesaures Ammoniak frei, das nun das übrige unzersetzte Salz auflöset, gleich wie es der Fall beim sauerkleesauren Kali- und Natron-Kupfer ist. Bringt man deshalb sauerkleesaures Ammoniak in das zur Auflösung bestimmte Wasser, so

erfolgt keine Zersetzung, wohl aber, wenn man dafür saures sauerkleesaures Ammoniak anwendet.

Wird dieses Salz in eine Temperatur gebracht, die über die Kochhitze des Wassers hinausgeht, so verliert es 0,12 am Gewichte; nach einigen Tagen zieht es diesen Verlust *völlig* wieder an, und nicht mehr; es ist also bloſses Krystallwasser, was durch Erhitzung fortgeht. Weiter erhitzt wird es zersetzt; es entwickelt sich viel Ammoniak, die Krystalle werden erst braun, dann nehmen sie völlig die Farbe des metallischen Kupfers an, ohne ihre Form zu verändern; kaum ist dieser Zustand eingetreten, *so erfolgt Verpuffung mit lebhafter Flamme, die, wie ein Blitz, wiederholt durch die Masse hindurchfährt*; und hiezu wird kaum Glühhitze erfordert. Nach vollendeter Verpuffung ist das Kupfer vollständig oxydirt. Es versteht sich, daſs wenn diese Erscheinung erfolgen soll, der freie Zutritt der atmosphärischen Luft erfordert wird; läſst man diese nur allmälig darauf wirken, so geht die Oxydirung des Kupfers langsam, und ohne alle Lichtentwickelung, vor sich. Als ich einmal nur 25 Gran dieses Salzes in einem gläsernen Fläschchen mit sehr enger Mündung erhitzte, erfolgte eine solche Explosion, daſs das Fläschchen in die Luft geschleudert und zerschmettert wurde *). Das Kupferoxyd, das nach

*) War das in diesem Prozesse metallähnliche Kupfer, bloses metallisches Kupfer, das nur wegen seines sehr fein zertheilten Zustandes mit Licht verbrannte, oder war zugleich der Wasserstoff, oder das Ammoniak überhaupt, bei der Explosion thätig? Dieses letztere scheint mir wahrscheinlicher zu seyn, zumal da das sauerkleesaure Kalikupfer

dem Verbrennen zurückbleibt, beträgt 0,25 am Gewichte. Wird dieses sauerkleesaure Ammoniakkupfer mit Aetzkalilauge gekocht, so wird alles Ammoniak fortgetrieben; es scheidet sich schwarzbraunes Kupferoxyd aus, das ebenfalls 0,25 am Gewicht beträgt, das wenige mit eingerechnet, was der Schwefelwasserstoff aus der Lauge noch ausscheidet. Wird die Aetzkalilauge zuerst mit Salzsäure, dann diese mit Ammoniak übersättigt, dann die Sauerkleesäure vermittelst salzsauren Kalks ausgeschieden, und etwas Essigsäure zugesetzt, um etwas entstandenen kohlensauren Kalk fortzuschaffen, so erhält man 0,95 sauerkleesauren Kalk. Es bestehen demnach 100 Th. dieses Salzes aus:

Kupferoxyd	25,0	diese enthalten	5,0	Th.
Sauerkleesäure	47,5	. . . .	30,2	Sauerstoff.
Ammoniak und Wasser	27,5			
	100,0			

Hier ist der Sauerstoffgehalt der Säure das Sechsfache von dem des Kupferoxyds und dieses Verhältniſs ist der Proportionslehre angemessen. Wollten wir nach dem obigen Austrocknungsversuche 0,12 Wasser annehmen, so beträgt der Sauerstoffgehalt desselben 10,59 und also etwas mehr, als das Doppelte von dem Sauerstoffe des Oxyds; dann müſsten 15,5 Ammoniak zugegen seyn, die aber nach Berzelius 7,26 Th. Sauerstoff enthalten. Es ist klar, daſs

beim Glühen ebenfalls metallisches Kupfer hinterläſst, das sich aber bei fortgesetzten Glühen ganz ruhig oxydirt.
Vogel.

dieses Verhältnifs das richtige nicht seyn kann. Dafs beim Austrocknen Ammoniak fortgegangen sey, ist nicht annehmbar, da das trockene Salz den, durchs Austrocknen erlittenen, Verlust, völlig wieder anzieht; denn wäre nur so viel Wasser vorhanden, dafs dieses gleichen Sauerstoffgehalt mit dem Kupferoxyd hätte, nämlich 5,75 Th., welche 5,07 Sauerstoff enthalten, während dafür 21,75 Ammoniak, die 10,19 Sauerstoff in sich schliefsen, zugegen wären, so müfste man annehmen, als bestände dieses Salz aus neutralem sauerkleesauren Ammoniak, aus Kupferoxyd und Wasser, da 47,5 Sauerkleesäure und 21,75 Ammoniak ganz nahe dem von Berzelius aufgestellten Bestandtheilverhältnisse des sauerkleesauren Ammoniaks kommen. Dafs aber dieses Kupfersalz nicht so zusammengesetzt seyn kann, wird sich noch ferner ergeben. Nimmt man dagegen an, dafs sich ohne Zersetzung nicht alles Krystallwasser aus diesem Salze austreiben lasse, und dafs, statt der durch ein gelindes Austrocknen gefundenen 0,12 Theile Wasser gegen 0,17 zugegen sind, so besteht das *blätterige oder neutrale sauerkleesaure Ammoniakkupfer* aus:

Kupferoxyd .	25,0	die enthalten 5,0	Th. Sauerst.
Ammoniak .	10,5	- - 4,92	
Sauerkleesäure	47,5	- - 30,2	
Wasser . . .	17,0	- - 15,0	
	100,0		

Dieses Verhältnifs stimmt nicht nur mit der Proportionslehre vollkommen, sondern es geht auch daraus hervor, dafs in diesem Salze das Verhäsltnifs der Säure zum Ammoniak dasselbe ist, wie im sauren sauerkleesauren Ammoniak; denn dieses besteht

aus 47,5 Säure und 10,7 Ammoniak, und hier haben wir auf 47,5 Säure 10,5 Ammoniak. Es ist also das blätterige sauerkleesaure Ammoniakkupfer als aus sauerkleesaurem Kupfer und aus sauerkleesaurem Ammoniak zusammengesetzt anzusehen. Es ist mithin dieses Kupfersalz ganz nach der Regel der *neutralen* Doppelsalze gebildet. Wäre das Ammoniak in diesem Salze nicht an eine Säure gebunden, die in der Hitze zerstörbar ist, so liefs sich die Menge des Ammoniaks auf dieselbe Weise bestimmen, wie es Berzelius beim schwefelsauren Ammoniak gethan hat, nämlich durch das Glühen vermittelst des Kali u. s. w. Da aber hier dieser Prozefs auf dem nassen Wege vorgenommen werden müfste, wodurch viel liquides Wasser entsteht, das einen Theil des Ammoniaks verschlucken mufs, so läfst sich, auch wenn man mit grössern Massen von diesem Salze experimentiren wollte, doch nur ein annäherndes, und wahrscheinlich kaum näher bestimmendes, Resultat erhalten, als das ist, welches durch den Austrocknungsversuch gegeben wurde. Dafs das letzte aufgestellte Verhältnifs zwischen dem Ammoniak und dem Wasser das richtige ist, geht schon daraus hervor, dafs dieses Salz auch entsteht, wenn man saures sauerkleesaures Ammoniak und Kupferoxyd sättigt, und dafs mithin dieses Salz, als aus sauerkleesaurem Kupfer und neutralem sauerkleesau- Ammoniak zusammengesetzt, angesehen werden mufs; und aus diesen beiden Salzen läfst es sich ebenfalls constituiren.

Wollte man es, als aus neutralem sauerkleesauren Ammoniak und Kupferoxyd zusammengesetzt betrachten, so müfste, wenn es aus sauerkleesaurem

Kupfer, und neutralem sauerkleesauren Ammoniak zusammengesetzt würde, Sauerkleesäure frei werden, oder wenigstens saures sauerkleesaures Ammoniak entstehen, was gar nicht wahrscheinlich ist. Durch das Experiment läſst sich dieses freilich nicht gut beurtheilen, da eine Auflösung des sauerkleesauren Ammoniakkupfers in Wasser schon von selbst das Lackmuspapier röthet. Wäre die Vorstellung gegründet, daſs das blättrige sauerkleesaure Ammoniakkupfer als aus neutralem sauerkleesauren Ammoniak und Kupferoxyd zusammengesetzt anzusehen sey, so könnte auch dieses Salz entstehen, wenn man sauerkleesaures Kupfer mit Ammoniak digerirte, denn das Ammoniak könnte von dem sauerkleesauren Kupfer so viel Säure anziehen, als erforderlich wäre, um neutrales sauerkleesaures Ammoniak zu bilden, das dann *nur mit einem Theile* des Kupferoxyds in Verbindung bleiben würde, weil der übrige Theil, dem, in dem blätterigen sauerkleesauren Ammoniakkupfer, vorkommenden, Verhältnisse von Sauerkleesäure und Kupferoxyd gemäſs, ausgeschieden werden müſste; vorausgesetzt, daſs kein überschüssiges Ammoniak hinzukommt, welches natürlich das ausgeschiedene Kupferoxyd wieder auflösen würde. So unwahrscheinlich einem jedem der eben angeführte Prozeſs vorkommen muſs, so versuchte ich doch die Darstellung dieses Kupfersalzes auf diesem Wege, und wenn auch nicht das *neutrale* sauerkleesaure Ammoniakkupfer, wie zu erwarten war, zum Vorschein kam, so hatte ich doch das Vergnügen zwei neue Kupfersalze kennen zu lernen.

Bringt man nämlich in flüssiges ätzendes Ammoniak sauerkleesaures Kupfer, und von diesem letztern

nur so viel, als das Ammoniak in der Kälte durch Schütteln auflösen kann, und giefst dann die Flüssigkeit in eine flache Schale, so entstehen in einigen Stunden dunkelhimmelblaue Krystalle, die kurze Stükchen von sechsseitigen sehr plattgedrückten Säulchen mit zwei gegenüberstehenden breiten, und vier schmalen Seitenflächen vorstellen, und die an der Luft sehr schnell verwittern. Bringt man hingegen mehr sauerkleesaures Kupfer in das Ammoniak, und zwar so viel, dafs nicht alles aufgelöset werden kann, so verwandelt sich das sauerkleesaure Kupfer, am Boden des Gefäfses, in eine pulver- und sandartige Masse, die sehr viel Aehnlichkeit mit einer stark dunkelblau gefärbten Smalte hat, deren Farbe viel Feuer besitzt. Aus der überstehenden Flüssigkeit, die natürlich sauerkleesaures Kupfer aufgelöst enthält, krystallisirt das so eben erwähnte verwitternde Kupfersalz, und die Lauge erscheint darin schwach grün gefärbt.

Das verwitternde sauerkleesaure Ammoniakkupfer.

(*Ueberbasisches sauerkleesaures Ammoniakkupfer.*)

Durch das Verwittern verliert dieses Salz nicht nur Wasser, sondern auch viel Ammoniak. Das Verwittern beginnt schon, wenn das Salz kaum noch von der Mutterlauge befreiet und abgetrocknet ist; es verliert hiebei 0,18 an Gewicht; eben so viel verliert es, wenn man es einer Temperatur aussetzt, die über die Kochhitze des Wassers hinausgeht, und nicht mehr. Auch das an der Luft verwitterte Salz

verliert in höherer Temperatur, wobei keine Zersetzung eintritt, nichts mehr am Gewichte. Ich zerlegte dieses Salz auf dieselbe Weise, wie das blätterige sauerkleesaure Ammoniakkupfer, nämlich durch Kochen mit Aetzlauge, wobei sich noch viel Ammoniak entwickelte, und durch Niederschlagen der Sauerkleesäure vermittelst salzsauren Kalks. Das Kupferoxyd hatte 0,39 und der sauerkleesaure Kalk 0,72 am Gewichte, welche 0,36 Säure enthalten. Es besteht demnach dieses Salz aus

Kupferoxyd . .	39,	und diese enthalten 7,8	Th. Sauerst.
Sauerkleesäure	36,	- - - 22,9	
Ammoniak und Wasser . . .	25,		
	100.		

Wir sehen hier, daſs in diesem Salze so viel Kupferoxyd und beinahe so viel Säure vorkommen, daſs beide sauerkleesaures Kupfer bilden können, und daſs der Sauerstoff des Oxyds 3 Mal in dem Sauerstoffgehalt der Säure enthalten ist. Da dieses Salz aus sauerkleesaurem Kupfer und Ammoniak entstanden ist, so ist es, um sich eine recht sinnliche Vorstellung zu machen, anzusehen, als ob sich das Ammoniak gleichsam nur an das sauerkleesaure Kupfer angeschlossen habe (freilich chemisch) und keine Qualitätsveränderung dieses letztern Körpers vorgegangen sey. Nimmt man an, daſs in diesem Salze so viel Ammoniak enthalten ist, daſs dieses mit der darin befindlichen Säure, *neutrales* sauerkleesaures Ammoniak erzeugen könne, so ist das *verwitternde oder überbasische sauerkleesaure Ammoniakkupfer* zusammengesetzt aus:

Kupferoxyd	59,00	enthaltend .	7,80	Th. Sauerstoff.
Sauerkleesäure	56,00	. . .	22,90	
Ammoniak	16,29	. . .	7,63	
Wasser	8,71	. . .	7,68	
	100,00			

Es ist klar, dafs die Sauerstoffmengen des Oxyds, des Ammoniaks und des Wassers einander gleich sind, und dafs diese Sauerstoffsmengen zusammengenommen so viel betragen, als der Sauerstoffgehalt der Säure. Dieses Salz ist also ganz nach der Regel der *basischen* Doppelsalze gebildet.

Es würde zwar in diesem Salze das Bestandtheilverhältnifs noch besser stimmen, wenn statt 59 Oxyd ohngefähr nur 58,5 und statt 56 Säure ohngefähr 56,5 zugegen wären, was auch an sich gar nicht anders seyn wird, aber ich wollte blos das geben, was ich durch das Experiment gefunden habe, und dieses beweist hinlänglich, dafs dieses Salz genau der Proportionslehre gemäfs gebildet ist. Solche geringe Abweichungen, die für nichts zu achten sind, werden immer das Experiment begleiten, und selbst dem trefflichen Analytiker Berzelius gelang es nicht immer die schärfste Uebereinstimmung mit seiner Lehre zu erhalten; er selbst sagt: er müsse gestehen, den Sauerstoffgehalt der Basen etwas zu hoch angesetzt zu haben, so z. B glaubt er, dafs der Sauerstoffgehalt des Ammoniaks statt 46,88 auch 46,26 seyn könne. Da das so eben untersuchte Salz so äufserst leicht verwittert, wobei Wasser und Ammoniak fortgeht, und man mithin den wahren Trockenheitszustand, vor der Verwitterung, nicht leicht treffen kann, so ist ein Irrthum von ½ Proc. leicht möglich.

Das pulverförmige sauerkleesaure Ammoniakkupfer.

(*Basisches sauerkleesaures Ammoniakkupfer.*)

Dieses Salz bleibt an der Luft beständig, ja es verändert sich nicht einmal in einer Temperatur, worin das neutrale sauerkleesaure Ammoniakkupfer sein Krystallwasser verliert. Wird es noch weiter erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak, und der Rückstand verbrennt mit Flamme und Verpuffung, wie die der beiden vorhergehenden Salze. Auf dieselbe Weise, wie das vorhergehende Salz, zerlegt, giebt es 0,45 Oxyd und 0,86 sauerkleesauren Kalk, welche 0,43 Säure enthalten. Dieses Salz besteht demnach aus:

Kupferoxyd	45,	enthaltend 9,00	Th. Sauerstoff.
Säure	43,	. . 27,34	
Ammoniak u. Wasser	12,		
	100		

Wir sehen hier abermals, daſs bis auf unbedeutende Abweichungen das Kupferoxyd und die Säure in demselben Verhältnisse vorkommen, wie im sauerkleesauren Kupfer. Bestünden die 12 Th. blos in Ammoniak, und wäre demnach kein Wasser vorhanden, so würde der Sauerstoffgehalt derselben mehr als die Hälfte von dem Sauerstoffgehalt des Oxyds betragen, denn 4,5 Sauerstoff erfordern nur 9,6 statt 12 Th. Ammoniak. Es ist höchst wahrscheinlich, daſs in diesem Salze so viel Ammoniak vorkommt, daſs dieses mit der darin befindlichen Säure saures sauerkleesaures Ammoniak bilden könne; und in der That, stellt man eine Berechnung

darnach an, so findet man ein sehr gut stimmendes Resultat. Weil im sauerkleesauren Kupfer das Verhältnifs der Säure zum Kupferoxyd, wie 50:53 ist (denn 100 Th. Säure erfordern eine Menge Base zur Sättigung, die 21,2 Sauerstoff enthält, und 21,2 Sauerstoff befinden sich in 106 Th. Kupferoxyd), so mufs in diesem Salze das Verhältnifs der Sauerkleesäure zum Kupferoxyd wie 43 : 45,58 seyn. Durch das Experiment haben wir 43 : 45, also beinahe dasselbe gefunden. Nun erfordern 43 Säure 9,72 Ammoniak, um saures sauerkleesaures Ammoniak zu constituiren, und demnach wären 1,7 Wasser in diesem Ammoniakkupfersalze zugegen. Zufolge dieser Ansichten bestehen also 100 Th. des *basischen sauerkleesauren Ammoniakkupfers* aus:

Kupferoxyd	45,58	enthaltend	19,12	Sauerstoff. 1,5	× 6 = 9,0
Sauerkleesäure	43,00	. .	27,54		× 18 = 27,0
Ammoniak	9,72	. .	4,65		× 3 = 4,5
Wasser	1,70	. .	1,50		
	100,00				

Betrüge der Sauerstoffgehalt des Wassers nur 0,02 mehr als 1,50 also 1,52 so wäre $1,52 \times 6 = 9,12$, $1,52 \times 18 = 27,56$ und $1,52 \times 3 = 4,56$. Wir ersehen also hieraus, dafs der Sauerstoff des Wassers in dem des Oxyds 6, in dem der Säure 18 und in dem des Ammoniaks dreimal enthalten ist. Es ist aber auch möglich (vielleicht gar wahrscheinlich) dafs in diesem Salze gar kein Wasser vorkommt; denn wenn die 1,7 von diesem Körper, verhältnifsmäfsig unter das Kupferoxyd, unter die Säure und unter das Ammoniak vertheilt werden; so kommt ebenfalls ein der Proportionslehre vollkommen entsprechendes Re-

sultat heraus; den dann wäre der Sauerstoff des Ammoniaks in dem des Kupferoxyds 2, und in dem der Säure 6 Mal enthalten.

Durch die Vertheilung der 1,7 Wasser unter die übrigen Bestandtheile dieses Salzes, werden diese so wenig vermehrt, dafs sich leicht die dadurch entstehenden Differenzen als einen kleinen Verlust oder Irrthum beim Experiment betrachten lassen, was um so wahrscheinlicher ist, da mein Salz theils etwas weniges sauerkleesaures Kupfer, theils etwas weniges verwitterndes sauerkleesaures Ammoniakkupfer enthalt, von denen ich es nicht völlig befreien konnte.

Betrachtet man die eben angeführten drei sauerkleesauren Ammoniakkupfersalze noch näher, so findet man, dafs ihr Bestandtheilverhältnifs ganz der Art und Weise ihrer Zubereitung entspricht.

In dem neutralen sauerkleesauren Ammoniakkupfer kann man zwei Neutralsalze annehmen, nämlich sauerkleesaures Kupfer und sauerkleesaures Ammoniak, im überbasischen Salze kann die Säure nur *ein* Neutralsalz bilden, und man kann es entweder aus neutralem sauerkleesauren Ammoniak und Kupferoxyd, oder aus sauerkleesaurem Kupfer und Ammoniak zusammengesetzt ansehen; im basischen Salze hingegen kann man zwar auch *ein* neutrales Salz, aber nur das sauerkleesaure Kupfer, mit Ammoniak verbunden annehmen.

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs es aufser den eben aufgestellten drei sauerkleesauren Ammoniakkupfersalzen noch mehrere geben könne, wenn sich die Sauerkleesäure *nur in zwei* Verhältnissen mit dem Ammoniak verbinden kann. Im basischen Ku-

pfersalze verhält sich das Ammoniak zur Säure, wie im sauren sauerkleesauren Ammoniak; im überbasischen Salze stehen das Ammoniak und die Sauerkleesäure in dem Verhältnisse der Neutralität. Ein basisches sauerkleesaures Ammoniak kennen wir nicht, mithin auch kein sauerkleesaures Ammoniakkupfer, das noch mehr Ammoniak als das überbasische sauerkleesaure Ammoniakkupfer enthielte. Eben so: giebt es kein übersaures sauerkleesaures Ammoniak (Quadroxalat), so giebt es auch kein sauerkleesaures Ammoniakkupfer, das noch weniger Ammoniak enthielt, als das basische Salz. Diese Ansicht paſst aber blos auf die sauerkleesauren Ammoniakkupfersalze, und erleidet keine Anwendung auf andere Doppelsalze, wenigstens nicht auf solche, *deren beide Basen für sich allein keine chemische Verbindung eingehen*. So giebt es ein übersaures sauerkleesaures Kali (Quadroxalat), aber kein sauerkleesaures Kalikupfer, das dieser Zusammensetzung entspräche. Da das übersaure sauerkleesaure Kali noch einmal so viel Säure, als das saure sauerkleesaure Kali enthält, so muſs die überschüssige Säure des *übersauren* Salzes mit Kupferoxyd noch einmal so viel sauerkleesaures Kupfer bilden können, als die überschüssige Säure des *sauren* Salzes, und mithin müſste durch das *übersaure* Salz ein sauerkleesaures Kalikupfer entstehen, das noch einmal so viel sauerkleesaures Kupfer enthält, als das, welches durch das saure Salz entstanden ist. Aber ein solches Salz entsteht nicht; denn bringt man in eine wässerige Auflösung des neutralen sauerkleesauren Kali sauerkleesaures Kupfer, so wird von diesem nur so viel aufgenommen, als in den beiden sauerkleesauren Ka-

likupfersalzen vorkommt, und nicht mehr. Wir wissen aber auch, daſs das *reine* Kali keine Verwandtschaft zum Kupferoxyde auf dem nassen Wege besitzt, und wissen, wie kräftig das Ammoniak das Kupferoxyd auflöst. Es kommt also hier mehr auf die Verwandtschaft der beiden Basen an, und dieses erklärt hinreichend, warum mehrere sauerkleesaure Ammoniakkupfersalze und nur *ein* sauerkleesaures Kalikupfer (*im trocknen Zustande nämlich*) entstehen können.

Das Bestandtheilverhältniſs des neutralen und sauren sauerkleesauren Ammoniaks, das Berard aufgestellt hat, ist nach seinen falschen Prämissen natürlich das richtige auch nicht. Er fand, daſs 10 Grammen saures sauerkleesaures Ammoniak 11,84 sauerkleesauren Kalk geben, eine Menge die 2,81 Gram. Ammoniak neutralisiren könnte. Nun enthalten aber 118,4 sauerkleesaurer Kalk nur 59,2 Säure, und diese geben nach Berard mit 28 Ammoniak neutrales sauerkleesaures Ammoniak; es bestehen mithin 100 Theile dieses Salzes aus 32,11 Ammoniak und 67,89 Säure, welches mit Berzelius Angabe, 31,16 Ammoniak und 68,84 Säure, sehr gut stimmt. Da Berzelius dieses Bestandtheilverhältniſs nur durch Berechnung aufgestellt hat, indem sich nämlich eine Menge Ammoniak, die 21,2 Sauerstoff enthält, mit 100 Th. Sauerkleesäure verbinden müssen, und Berard durch das Experiment dasselbe Bestandtheilverhältniſs dargethan hat, wenn man nämlich eine Correction in dem Bestandtheilverhältnisse des sauerkleesauren Kalks vornimmt, so wird es immer wahrscheinlicher, daſs das Ammoniak ein oxydirter Kör-

per, und der darin angenommene Sauerstoffgehalt, der richtige sey.

Schwefelsaures Kalikupfer.

Wird saures schwefelsaures Kali mit kohlensaurem oder reinem Kupferoxyd digerirt, so bildet sich eine blaugrüne Flüssigkeit, und ein am Boden des Gefäfses befindliches basisches schwefelsaures Kupfer in grünen Körnern. Wird dieses Salz geglüht, so kömmt es in Flufs, hinterläfst Kupferoxyd und schwefelsaures Kali. Ob dieses Salz nur ein Gemenge aus basischem schwefelsauren Kupfer und schwefelsaurem Kali, oder ein basisches schwefelsaures Kalikupfer sey, will ich unentschieden lassen, da ich es noch nicht näher untersucht habe. Durch das Verdunsten der Flüssigkeit bildet sich ein blaugrünes Salz; der Krystall davon ist ein schiefes Parallelepipedum mit rhomboidalischen breiten Grund- und schmalen Seitenflächen, welche letztere kaum die halbe Breite der erstern haben; der Krystall ist also ziemlich platt gedrückt. Betrachtet man den Krystall, gegen das Licht haltend, auf einer der Grundflächen, so wird man auf dieser zwei, sich im Mittelpuncte kreutzende, Diagonalen, meistens etwas heller an Farbe, wahrnehmen, die bis zur entgegengesetzten Grundfläche durchgehen. Häufig findet man an dem Krystall mehrere Ecken etwas abgestumpft, und häufig nur die entgegengesetzten. Dieses Salz löset sich ohne Zersetzung in Wasser auf, und krystallisirt daraus wieder unverändert. Es ist beständig an der Luft. Man erhält dieses Salz auch, wenn man neutrales schwefelsaures Kali und schwefelsaures Kupfer, beide in Wasser aufgelöst, zusam-

menbringt. Um das Krystallwasser zu bestimmen, wurden 200 Gran von diesem Salze gepulvert, einer allmälig höhern Temperatur ausgesetzt; das Salz wurde erst weiſs, dann grün und endlich kam es in einen beinahe glühenden Fluſs. Es verlor 51,5 Gr. am Gewicht. Da sich dieses geschmolzene Salz im Wasser nicht vollständig auflöste, sondern basisches schwefelsaures Kupfer absetzte, so war nicht blos das Krystallwasser fortgegangen, sondern das Salz wurde auch zum Theil zersetzt. 200 Th. dieses Salzes wurden deshalb von Neuem nur so lange geglüht, bis es kaum noch anfing zu schmelzen. Es verlor jetzt nur 49 Gran am Gewichte und löste sich bis auf eine Spur vom basischen schwefelsauren Kupfer vollkommen im Wasser auf. Dieser Auflösung wurde salzsaurer Baryt zugesetzt, so lange als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand; dieser betrug geglüht 209,25 Gran, welche nach Berzelius 72,15 Schwefelsäure enthalten. Das Kupferoxyd wurde vermittelst kohlensauren Kalis aus der übrigen Flüssigkeit niedergeschlagen, nachdem zuvor der überschüssig zugesetzte salzsaure Baryt durch schwefelsaures Natron zersetzt, und der dadurch entstandene schwefelsaure Baryt entfernt worden war. Schwefelwasserstoff gab in der Flüssigkeit noch etwas Kupferoxyd zu erkennen. Das gesammelte Oxyd betrug, geglüht 56 Gran. Es bestehen demnach 200 Theile des *schwefelsauren Kalikupfers* aus:

Kupferoxyd	56,00,	enthaltend	7,20	Th. Sauerstoff,
Kali . . .	42,85,	. . .	7,28	
Schwefelsäure	72,15,	. . .	43,29	
Wasser . .	49,00,	. . .	43,24	
	200,00			

Wir sehen, daſs der Sauerstoffgehalt der beiden Basen, und wiederum der des Wassers und der Säure einander gleich sind u.s.w. Aus den Elementen dieses Salzes müssen sich auch zugleich die Bestandtheile des schwefelsauren Kupfers, und die des schwefelsauren Kali ergeben. Da Berzelius in diesem letztern Salze 53,78 Kali und 46,22 Säure setzt, so werden sich die in dem schwefelsauren Kalikupfer befindlichen 42,85 Kali mit 36,82 Säure verbinden, um schwefelsaures Kali zu bilden, und 72,15 — 36,82 = 35,33 Säure geben mit 36 Kupferoxyd schwefelsaures Kupfer, welches Verhältniſs dem von Berzelius 31,57 Säure gegen 32,15 Kupferoxyd, beinahe gleich kommt.

(Die Fortsetzung folgt.)

Versuch
die
chemischen Ansichten,
welche die
systematische Aufstellung der Körper, in meinem Versuch einer Verbesserung der chemischen Nomenclatur begründen, zu rechtfertigen;

von
JAC. BERZELIUS.

(Fortsetzung der Abhandlung Bd. 6. S. 119. ff. u. 284 ff.)

6. *Oxyde des Goldes.*

Mehrere Chemiker haben die Oxyde des Goldes untersucht, und dabei so abweichende Resultate erhalten, dafs der Sauerstoffgehalt des Goldoxyds zu 9 bis zu 31 p. C. ausgefallen ist. *Proust* hat diese beiden Extreme angegeben. *Richter* gab die Zusammensetzung des Goldoxyds zu 25,48 Th. Sauerstoff gegen 100 Th. Metall an, und diese Angabe, gehörig berichtigt nach den verbesserten Analysen der Zusammensetzungen, von welchen er diese Zahl berechnete, giebt 21 Th. Sauerstoff. Es ist ohnehin sehr bekannt, wie schwer es hält, das Goldoxyd im ab-

solut reinen Zustande zu erhalten, und mit welcher Leichtigkeit es während des Trocknens und Aufbewahrens zum Theil wieder hergestellt wird. — Neulich hat *Oberkampf* einige gute Versuche über das Gold bekannt gemacht, und dabei die Zusammensetzung des Goldoxyds zu 90 Th. Gold gegen 10 Th. Sauerstoff angegeben.

1. *Goldoxyd* (oxydum auricum). Reines Gold wurde in salpetersaurer Salzsäure aufgelöst und die erhaltene Flüssigkeit in einer offenen Glasschaale eingetrocknet und so lang erhitzt, bis sich oxydirte Salzsäure zu entbinden anfing. Das Goldsalz wurde im Wasser aufgelöst, die aufgehellte Flüssigkeit in einen Kolben eingegossen, und mit Quecksilber, der Hälfte vom Gewichte des Goldes, digerirt. Die Digestion wurde mehrere Tage lang fortgesetzt und das sich absetzende Gold mit einer Glaspistille öfters zerbrochen und gerieben; als es kein Quecksilber mehr zu enthalten schien, gofs ich die an Gold noch sehr reichhaltige Flüssigkeit ab, und wusch das Gold mehrmals mit erstlich kaltem und dann kochendem Wasser aus. Das streng getrocknete Gold wurde in einer kleinen Glasretorte heftig geglüht, wobei eine kleine Menge Quecksilber im Halse der Retorte sich ansetzte. Das Gewicht des Quecksilbers wurde mit der gröfsten Genauigkeit bestimmt, und von der zur Fällung des Goldes angewandten Quecksilbermenge abgezogen. In einem Versuche waren durch 14,29 Grammen Quecksilber 9,555 Gr. Gold, und in einem andern durch 9,95 Gr. Quecksilber 6,557 Gr. Gold in metallischer Form wieder hergestellt. Nach den genauen analytischen Versuchen, welche Herr *Sefström* über das Quecksilberoxyd in meinem La-

boratorium und unter meinen Augen angestellt hat, nehmen 100 Th. Quecksilber darin 7,9 Th. Sauerstoff auf. Nach dem ersten Versuche waren also 100 Th. Gold mit 12,077 und nach dem andern mit 12,003 Th. Sauerstoff vereinigt gewesen, und das Goldoxyd muſs also folgendermassen zusammengesetzt seyn:

Gold	89,225	100,000
Sauerstoff	10,775	12,077.

Diese Analyse wird noch ferner durch den Versuch des Herrn *Oberkampf* über das Schwefelgold, bestätigt. Er hatte eine neutrale Auflösung von salzsaurem Goldoxyd mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, und erhielt dabei ein Schwefelgold, welches im Feuer den Schwefel fahren lieſs und auf 100 Th. Gold 24,39 Th. Schwefel enthielt. Dieses stimmt so nahe mit dem aus dem Oxyde berechneten Schwefelgehalt überein, daſs der Unterschied ganz übersehen werden kann.

Bei diesen Versuchen bemerkte ich, daſs die Salzsäure mit dem Goldoxyde ein saures Salz darstellen kann. Dieses saure Salz krystallisirt ziemlich leicht in langen schmalen hellgelben Prismen, welche in der Luft etwas Feuchtigkeit anziehen und, in Wasser aufgelöst, eine saffrangelbe Flüssigkeit darstellen. Wenn das krystallisirte Salz erhitzt wird, schmelzt es in dem Krystallwasser, giebt viele liquide Salzsäure und trocknet endlich zu einer dunkel rubinrothen Salzmasse ein, deren Farbe während des Erkaltens etwas heller wird. Die Auflösung im Wasser ist dunkler gelb, oder rothgelb, wie eine Eisenauflösung. Das Gold ist in beiden auf der nämlichen Oxydationsstufe, denn von den angeführten Versuchen ist der eine mit dem ersten und der an-

dere mit dem zweiten Goldsalz angestellt. Der Unterschied liegt also nur in dem Gehalt an Salzsäure und Krystallwasser.

2. *Goldoxydul* (oxydum aurosum). Wenn man neutrales salzsaures Goldoxyd in einer Glasschaale, auf einer mäſsig erhitzten Sandkapelle, so lange als es oxydirt salzsaures Gas entbindet, stehen läſst, so erhält man eine blaſsstrohgelbe Salzmasse, welche im kalten Wasser unauflöslich ist, und aus welcher das Wasser nur den rückständigen Antheil unzersetztes Oxydsalz auszieliet. War dieses aber vollkommen zerlegt, so farbt sich das Wasser nicht mehr, und nimmt auch kein Gold auf. Wenn man dagegen die strohgelbe Masse, mit Wasser übergegossen, der Hitze, oder nur dem Tageslicht aussetzt, so löset sich im Wasser salzsaures Goldoxyd mit gelbrother Farbe auf, und metallisches Gold wird unaufgelöst gelassen.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist sehr einfach. Die Hitze treibt eine Menge Salzsäure aus dem Goldsalze aus; da dieses nun wasserfrei ist, so nimmt die Säure Sauerstoff aus dem Goldoxyd auf, und läſst mehr Gold mit weniger Sauerstoff und Salzsäure verbunden zurück, ganz auf die nämliche Weise, wie *Proust* bereits vor mehreren Jahren gezeigt hat, daſs unter dergleichen Umständen aus salzsaurem Kupferoxyd oxydirt salzsaures Gas in der Hitze ausgetrieben und ein salzsaures Oxydulsalz gebildet wird. Wenn das Oxydulsalz mit Wasser übergegossen wird, bewirkt die Verwandtschaft des Wassers zu dem salzsauren Goldoxyd, durch Unterstützung der Wärme oder des Lichtes, eine Zerlegung, wobei Oxydsalz und metallisches Gold ent-

stehen. Ganz die nämliche Erscheinung stellt sich auch beim wasserfreien schwefelsauren Kupferoxydul ein.

Eine Portion vom salzsauren Goldoxyd freies Goldoxydulsalz wurde mit kochendem Wasser zerlegt, und das dabei entstandene metallische Gold gewaschen, streng getrocknet und gewogen. Die erhaltene Auflösung des Oxydsalzes wurde mit schwefelsaurem Eisenoxydul niedergeschlagen, und der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. In zwei verschiedenen Versuchen betrug das durch Einwirkung des Wassers auf das Goldoxydulsalz wieder hergestellte Gold genau doppelt so viel, als das bei dieser Gelegenheit in das Oxydsalz eingehende, und dann durch schwefelsaures Eisenoxydul niedergeschlagene Gold. Da nun bei der Zerlegung des salzsauren Goldoxyduls zwei Drittheile von dem darin befindlichen Golde wieder hergestellt werden, um das eine Drittheil in den Zustand von Oxyd zu versetzen, so ist es klar, dafs das Gold im Oxyd dreimal so viel Sauerstoff als im Oxydul aufnimmt. Das Goldoxydul mufs also folgendermassen zusammengesetzt seyn:

Gold	96,13	100,000
Sauerstoff	3,87	4,026.

Dieses ist der erste Sprung von 1 zu 3, welcher mir bekannt ist; und die Analogie mit den übrigen Metallen scheint hier zum wenigsten einen Zwischengrad vorauszusetzen.

Um das Goldoxydul im isolirten Zustande kennen zu lernen, übergofs ich ein frisch bereitetes salzsaures Goldoxydul mit einer verdünnten Lauge von kaustischem Kali. Das vorher weifsgelbliche

Salz wurde im Augenblicke schön dunkelgrün und setzte ein dunkelgrünes Pulver ab, welches sich in der Flüssigkeit leicht aufschlemmte. Die Mischung wurde sogleich an einen dunklen Ort gestellt, um die reducirenden Wirknngen des Lichtes zu vermeiden. Dessen ungeachtet war das Glas nach einer halben Stunde sehr schön vergoldet. Ein grofser Theil des Niederschlags war noch grün, und der Theil der Flüssigkeit, der sich aufgehellt hatte, war auch grün. Nach Verlauf von einigen Stunden waren alle Spuren von Goldoxydul verschwunden, die Flüssigkeit war farbenlos, und der Niederschlag eine dunkelbraune Mischung von metallischem Gold mit Goldoxyd.

Wenn das Glas ausgeleert und die Vergoldung gegen das Licht gesehen wurde, so hatte sie eine dunkelgrasgrüne Farbe. In einem anderen Glase wo das Licht aus der purpura mineralis eine Vergoldung der innern Seite hervorgebracht hatte, war diese Vergoldung beim Durchsehen purpurroth, aber auf einem anderen Stück Glas, welches ich durch Knallgold mit Nelkenöl vor der Lampe vergoldet hatte, war keine dergleichen Farbenschattirung zu bemerken; diese mufs also von eingeschlossenen Theilen des Oxyduls und des Oxyds, aus welchem das Gold reducirt ist, herrühren. Aus der nämlichen Ursache verschwindet auch die grüne, oder rothe Farbe im Glühen.

Der Versuch zeigt, dafs das Goldoxydul ohne Verbindung mit der Salzsäure existiren kann, und dafs es in diesem Zustande ein im kaustischen Alkali etwas auflösliches dunkelgrünes Pulver, welches aber von keiner Dauerhaftigkeit ist, darstellt. Doch glaube

ich dafs es etwas mehr dauerhaft, als in diesen Versuchen, seyn kann, weil ich einige Zeit nachdem der Versuch beendigt war, gelegentlich entdeckte dafs die benutzte Kalilauge eine Portion Alkohol, mit welchem sie gereinigt worden war, noch enthielt. Es wurde mir nämlich im Herbste 1811 von dem Collegium Medicum die Bereitung der *Chrestien*'schen Goldpräparate aufgetragen, mit welchen die Aerzte seitdem prüfende Versuche über die Angaben *Chrestien's* anstellten. Wenn ich dann durch diese Kalilauge eine Portion basisches salzsaures Goldoxyd niedergeschlagen hatte und mit der Lauge in einer gelinden Wärme einige Stunden stehen liefs, so fand sich der Niederschlag ganz zu metallischem Gold wieder hergestellt, hatte den schönsten goldgelben Metallglanz angenommen und war in ein ausnehmend feines und leichtes Pulver verwandelt, welches, so lange es noch in der Flüssigkeit umher schwamm, ganz das Aussehen der glänzenden Schuppen des Avanturinflusses hatte. Vielleicht hat das Gold in diesem Zustande die äusserste mechanische Zerkleinerung, die man ihm geben kann, und es läfst sich, mit Gummiwasser vermischt, als die feinste Miniaturfarbe gebrauchen. Ich wandte es zur Bereitung des von *Chrestien* vorgeschlagenen metallischen Goldpulvers an, welches dieser minder zweckmässig aus einem abgerauchten Goldamalgama bereitet.

5. *Goldpurpur und Verbindungen des Goldes mit dem Zinn.* Eine Goldauflosung wurde mit einer nicht sehr verdünnten Auflösung von salzsaurem Zinnoxydul niedergeschlagen, es entstand ein dunkelbrauner, beinahe schwarzer Niederschlag, der

auf das Filtrum genommen wurde. Mit einem polirten Blutstein gerieben gab er einen blaſsgelben metallischen Strich und nach dem Austrocknen zeigte er sich als ein gelbliches Metallpulver. Mit Borax geschmolzen gab er einen weiſsen, wenig ins Gelbe ziehenden Metallkönig. Bei der Auflösung in salpetersaurer Salzsäure bildete sich eine Menge Zinnoxyd, und die Flüssigkeit enthielt nebst dem Golde viel Zinn. In diesem Versuch hatte also die gegenseitige Verwandtschaft des Goldes und des Zinnes eine Reduction des letzteren durch sein eignes Oxydul verursacht.

Eine verdünnte Goldauflösung wurde mit einer sehr verdünnten Auflösung von Zinn in concentrirter Salzsäure, vermischt. Die Mischung schien Anfangs eine purpurrothe Auflösung zu seyn, nach und nach schied sich aber die Purpura mit einer dunkelpurpurrothen Farbe ab. Sie wurde auf ein Filtrum genommen, ausgewaschen und bei einer 100° übersteigenden Temperatur getrocknet. Sie hatte nun eine beinah schwarze Farbe. In einer kleinen Destillirgeräthschaft erhitzt verlor sie 7,6 Procent Wasser, ohne daſs sich dabei etwas gasförmiges entband. Die geglühte Purpura war nun ziegelroth, oder hatte ganz die Farbe, welche eine Mischung von Knallgold mit gepulverter Kieselerde, nach der Reduction des Knallgoldes im Feuer, erhält. Von einer chemischen Verbindung des Wassers mit Gold und Zinn, beide im oxydirten Zustand, schien sie also durch das Glühen in ein mechanisches Gemisch von reducirtem Golde mit Zinnoxyd verwandelt zu seyn. Salpetersaure Salzsäure löset nun das Gold daraus auf mit Hinterlassung des geglühten Zinnoxyds, anstatt

dafs concentrirte Salzsäure aus der Purpura das Zinnoxyd auflöset mit Hinterlassung des metallischen Goldes. Die Auflösung der geglühten Purpura gab durch das schwefelsaure Eisenoxydul 28,2 Procent Gold; und die Säure hatte 64 Procent Zinnoxyd hinterlassen.

Aus dem Angeführten scheint zu erhellen, dafs der Goldpurpur eine Verbindung von dem Zwischengrade von Oxydation des Zinnes (oxydum stannicum) mit Goldoxyd ist, welches, falls es das vorher analysirte Oxyd wäre, $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als das Zinn enthalten müfste. Bei der Glühung wird das oxydum stannicum zu oxydum stanneum auf Kosten des Goldoxyds verwandelt.

Die Ursache warum zur Bildung des Purpurs ein gewisser Grad von Verdünnung erforderlich ist, liegt darin, dafs in der concentrirten Flüssigkeit die Salzsäure die ganze Menge von Basis, wovon sie gesättigt ist, zu behalten strebt, und dadurch wird der in diesem Fall hervorgebrachte Niederschlag nur metallisch. Bei der Verdünnung wirkt aber das Wasser zur Verminderung dieses Bestrebens der Salzsäure, ganz wie es bei den Wismuth- und Antimonsalzen die Oxyde von der Säure trennt.

Dieser Prozefs ist aber nicht so einfach, und der Purpur kann nicht ganz so, wie ich es hier angeführt habe, zusammengesetzt seyn. Denn wenn man salzsaures Goldoxyd und Spiritus Libavii mit noch so vielem Wasser verdünnt, so schlägt sich kein Goldpurpur nieder. Auch durch Zusatz vom kaustischen Kali entsteht kein Purpur. Man erhält einen dunkel blaubraunen Niederschlag, der seine Farbe beim Trocknen, auch wohl im Glühen behält. Erhitzt man die Flüssigkeit, so wird der Niederschlag

ziegelroth und ist nunmehr ein mechanisches Gemisch aus Gold und Zinn mit Zinnoxyd, welches durchs Austrocknen glasig im Bruche wird. Der Purpur kann also keine Verbindung von Oxydum stanneum mit Oxydum auricum seyn, sondern das Gold mufs darin auf einer niedrigeren Stufe von Oxydation, durch die Einwirkung des Zinnoxyduls, gebracht seyn. Oxydirt mufs es aber seyn, weil es im Feuer sein metallisches Ansehen wieder erhält, und es mufs dabei so wenig Sauerstoff enthalten, dafs alles vom Oxydum stannicum absorbirt werden kann.

Wir werden nun die Umstände, welche die Bildung des Purpurs bestimmen, näher untersuchen. Diese sind 1) Die gegenseitige Verwandtschaft des Zinnes und des Goldes 2) Die höhere Oxygenirung des Zinnoxyduls auf Kosten des Goldoxyds, und 3) Verdünnung mit so vielem Wasser, dafs die Verwandtschaft der Säure zu den Oxyden als Basen, dadurch in sehr hohem Grade geschwächt wird.

Was das erste anlangt, so sehen wir hier die nämliche Verwandtschaft der brennbaren Radicale, welche die Existenz anderer Verbindungen oxydirter Körper begründet, und welche zu den Hauptmomenten der electrochemischen Lehre gehört. — Ich habe gezeigt, dafs der dunkle Niederschlag, den eine nicht zu sehr verdünnte Auflösung des salzsauren Zinnoxyduls in den Goldoxydsalzen hervorbringt, eine metallische Legirung von Gold und Zinn ist, und es scheint ziemlich ausgemacht zu seyn, dafs er die Metalle in der nämlichen Proportion verbunden enthält, als wenn diese, durch eine stärkere Verdünnung, im oxydirten Zustande niedergeschlagen werden und Purpur bilden. Man wird auch die

nämliche metallische Legirung erhalten, wenn man gewöhnlichen Purpur mit Salpeter in strenger Hitze schmelzt. Das Gold und das Zinn werden zugleich reducirt, und man erhält einen messingfarbenen Regulus, der nicht dehnbar ist. Ich versuchte eine dergleichen Legirung von Gold mit Zinn in einer nur wenig Salpetersäure enthaltenden Salzsäure aufzulösen. Sie lösete sich auf, setzte aber ein wenig Zinnoxyd ab, und um das Zinnsalz nun durch Destillation vom Goldsalze zu trennen, engte ich die Auflösung in einer Porcellantasse bis zur Trocknung ein. Das Goldsalz wurde so lange auf der Kapelle gelassen, bis die gröſsere Menge davon in Oxydulsalz verwandelt war. Es wurde nun mit Wasser übergossen, welches daraus salzsaures Goldoxyd und salzsaures Zinnoxyd auszog, mit Hinterlassung eines dunkelgraugrünen Pulvers, welches sich im kalten Wasser nur sehr langsam zersetzte. Im kochenden Wasser wurde es zerlegt, salzsaures Goldoxyd aufgelöst und metallisches Gold abgeschieden. Doch enthielten aber sowohl das reducirte Gold, als die Auflösung, Zinn in merkbarer Menge. Die Verwandtschaft des Goldes zum Zinne hatte also diese beiden Metalle in der metallischen Legirung, im Purpur, im Oxydsalze und im Oxydulsalze, d. i. in allen den Verbindungen, deren diese beiden Metalle fähig waren, zusammengebracht. Das Hauptmoment der Bildung von Purpura mineralis ist also die Verwandtschaft des Goldes zum Zinne.

Was den zweiten Punct betrifft, so ist es nicht wahrscheinlich, daſs die Reduction des Goldoxyds bis zur Hervorbringung des vorher beschriebenen Oxyduls gehet, weil das Oxydul eine dunkelgrüne

Farbe hat. Es mag also nicht ganz unwahrscheinlich seyn, dafs das Gold eine Oxydationsstufe von purpurrother Farbe besitze, welche sowohl im Purpur, als in den rothen Verbindungen des Goldoxyds mit animalischen und vegetabilischen Stoffen, enthalten ist.

Auf dem dritten Umstande, der Verdünnung, beruhet die Schönheit des Goldpurpurs. Sind die Auflösungen zu wenig verdünnt, so mischt sich die metallische Legirung mit dem Purpur, macht die Farbe tiefer und zuweilen weniger angenehm: dagegen wird die Farbe desto höher, je mehr die Auflösungen verdünnt sind. Dabei mufs auch immer die Zusammensetzung der Purpura verschieden ausfallen, nicht weil es mehr als eine Proportion zwischen den Bestandtheilen giebt, welche die Purpura hervorbringt, sondern weil die Zinnauflösung unbestimmte Mengen von den verschiedenen Oxydationsstufen des Zinnes enthält, welche auch ohne Gegenwart des Goldes, durch die blose Verdünnung nach und nach mit weifser Farbe und im halbdurchsichtigen, beinahe gelatinirten, Zustande sich absetzen. Wenn dieses zugleich mit der Bildung des Purpurs eintrifft, so erhält der Purpur durch diese Verdünnung in Farbe mehr Schönheit und gröfsere Helligkeit, ohngefähr wie die Kobaltfarbe durch Verdünnung im Glase höher und schöner wird.

Von allen Meinungen über die Zusammensetzungen der Purpura mineralis scheint mir Folgende die wahrscheinlichste zu seyn. Das salzsaure Goldoxyd, mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt, um die Verwandtschaft der Säure zu den schwachen Basen, womit sie gesättiget ist, zu ver-

mindern, wird durch die Hinzukunft des Zinnoxydulsalzes zum Theil reducirt, indem das Oxyd zu einer Zwischenstufe zwischen dem Oxyd und dem Oxydul zurückgeführt wird; das Zinnoxydulsalz wird in ein saures Oxydsalz verwandelt, und der kleinere Theil des Zinnoxyds wird von der Säure in Verbindung gehalten, indem der größere sich mit dem purpurrothen Oxyd als Purpura niederschlägt. Da dieses hypothetische Goldoxyd vielleicht nicht für sich darstellbar ist, da es zu den Säuren und den Alkalien keine Verwandtschaft zu äussern scheint, und da auch das Zinnoxyd sehr schwache Verwandtschaften hat, so siehet man leicht ein, warum die Purpura mineralis der zerlegenden Einwirkung der Säuren und der Alkalien mit einer solchen Kraft widerstehet. Wenn diese Hypothese richtig seyn sollte, welches aber noch nicht bewiesen ist, so enthält das in dem Purpur befindliche Goldoxyd nicht eine hinlängliche Menge Sauerstoff um die ganze Menge von Oxydum stannicum in stanneum zu verwandeln, und das Zinnoxyd enthält sechs- und das Wasser viermal so viel Sauerstoff als das Goldoxyd.

Die Umstände haben mir nicht erlaubt, diese Untersuchung weiter fortzusetzen, und da ich nicht weiſs, wenn ich sie wieder aufnehmen werde können, glaube ich die Resultate von dem, was ich bereits darüber erfahren habe, der kön. Akademie mitzutheilen verpflichtet zu seyn.

7. *Verbindungen der Platina mit Sauerstoff.*

Die Platina hat zwei Oxydationsstufen, von denen nur die eine allgemein bekannt gewesen ist.

Platina, welche ich durch Ausglühung eines reinen Murias Ammonico-Platinicus gewonnen hatte, wurde in salpetersaurer Salzsäure aufgelöst, die Auflösung eingetrocknet, im Wasser aufgelöst, und, um alle überschüssige Salpetersäure zu entfernen, wiederum zur Trocknung gebracht. Das trockene Salz wurde gepulvert und in einer porzellanenen Tasse auf einer sehr heifsen Sandkapelle unter Umrühren so lange gehalten, als noch ein Geruch nach entbundener oxydirter Salzsäure zu entdecken war. Nachdem dieser aufgehört hatte, wurde die Salzmasse noch eine Stunde auf der Kapelle gelassen. Die nun rückständige Masse war pulverig, und hatte eine von Olivengrün, Roth und Grau zusammengesetzte Farbe, welche bei dem Lichtschein rothgrau war. Mit Wasser übergegossen, stiefs sie es ab wie ein fetter Körper, und liefs sich nur mit der äussersten Schwierigkeit nafs machen. Das Wasser lösete sie nicht auf, und nahm nur dann eine gelbliche Farbe an, wenn dieselbe etwas noch unzersetztes Oxydsalz enthielt. Auch wenn die erst bereitete Platinaauflösung salzsaures Natron enthalten hatte, färbte sich das Wasser von der hier beschriebenen Masse stark gelb, weil das natrische Doppelsalz sich nicht auf die nämliche Weise wie das salzsaure Platinaoxyd zerlegen läfst.

Das graugrüne Pulver veränderte sich in der Luft nicht; erst nach Verlauf eines halben Jahres finde ich es, wiewohl es im Dunklen verwahrt ist, auf der Oberfläche etwas geschwärzt. Im Feuer gab es oxydirt salzsaures Gas und hinterliefs metallische Platina. Dieses Pulver war also *salzsaures Platinaoxydul*.

Dieses Salz ist in kochender concentrirter Salzsäure kaum auflöslich, die Säure nimmt davon eine eigene rothe Farbe, der des Oxydsalzes nicht ähnlich, an, die Auflösung wird durch Verdünnung nicht gefällt und enthält sehr wenig Platina. In einem offenen Gefäfs mit salzsaurem Wasser übergossen, löset es sich langsam auf, das Salz oxydirt sich auf Kosten der Luft und die Auflösung enthält salzsaures Platinaoxyd. Dieses Oxydulsalz löset sich weder in Salpetersäure noch Schwefelsäure; von salpetersaurer Salzsäure wird es aber im Kochen langsam aufgelöst.

1. *Platina-Oxydul.* (Oxydum platinosum). Wenn man das Oxydulsalz mit kaustischer Kalilauge behandelt, so nimmt es nach und nach eine kohlenschwarze Farbe an, schwillt auf und die Lauge enthält Salzsäure. Die Zerlegung gehet jedoch langsam und wird nur durch Zusatz von viel überschüssigem Kali vollständig. In diesem Falle löset aber das Kali einen nicht unbedeutenden Theil von dem Oxydul auf, und giebt eine tintenschwarze Auflösung, welche im verdünnten Zusande dunkelgrün ist. Kocht man alsdann die Mischung, so wird ein Theil des Oxyduls zerlegt, Platina reducirt und die Auflösung enthält Submurias Platinico-Kalicus nebst Platinaoxydul aufgelöst.

Das durch Kali von der Säure abgeschiedene Oxydul ist ein voluminöses kohlenschwarzes Pulver, welches durchs Austrocknen nicht verändert wird. Wird eine Auflösung des Oxyds in Kali mit Schwefelsäure niedergeschlagen, so ist der entstehende Niederschlag anfangs dunkelbraun, auf dem Filtro gesammelt wird er aber völlig schwarz. In der Destillation giebt dieses Oxyd erstlich Wasser und

dann Sauerstoffgas, und Platina bleibt in der Retorte metallisch zurück. Es ist also nicht reines Oxydul, sondern Oxydulhydrat. Da ich das Oxydul entweder nicht frei von Salzsäure, oder salzsäurefrei nicht ohne Einmischung von reducirter Platina erhalten konnte, so konnte ich die relative Menge des Wassers und des Sauerstoffs in dem Oxydulhydrat nicht mit Sicherheit bestimmen.

Das Oxydulhydrat wird in kalter etwas verdünnter Salzsäure nicht verändert. Von der kochenden und von der sehr concentrirten wird es zerlegt wie ein Suboxyd, indem salzsaures Platinaoxyd und metallische Platina gebildet werden.

Von der Schwefelsäure scheint das Oxydul auch beim Kochen nicht angegriffen zu werden. Wenn man aber die Auflösung des Oxyduls in Kali mit Schwefelsäure mischt, so löset sich das anfangs niedergeschlagene Oxydul in der Säure auf, und die Flüssigkeit wird dunkelbraun, nimmt aber nach und nach eine höhere Farbe an und scheint in Oxydsalz überzugehen.

Salpetersäure löset das noch feuchte Oxydul auf, und giebt damit eine grünbraune Auflösung, welche nach dem Austrocknen schwarz erscheint, die aber viel Oxyd enthält.

Essigsäure löset das feuchte Oxydul auf; die Auflösung ist grünbraun, und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche im Wasser wieder auflöslich ist, Feuchtigkeit aus der Luft aber nicht anziehet.

Mit der Kohlensäure scheint das Oxydul nicht verbunden werden zu können, denn die kohlensauren Alkalien zerlegen das salzsaure Oxydul unter

Aufbrausen, und ein guter Theil des Oxyduls löset sich in dem kohlensauren Alkali.

Mit Salzsäure und Ammoniak verbindet sich das Platinaoxydul zu Murias Ammonico-platinosus. Dieses Salz läſst sich wohl nicht directe zusammensetzen, man erhält es aber leicht, sowohl wenn Murias ammonico-platinicus in einer Retorte gebrannt wird, da es sich in der Vorlage und in dem Halse der Retorte ansetzt, als wenn dieses Doppelsalz in einer Porcellantasse auf der Sandkapelle *streng und anhaltend* erhitzt wird. Dieses Salz wird von den Säuren nicht angegriffen, und, wie es mit mehreren ammoniakalischen Doppelsalzen der Fall ist, wird auch vom kaustischen Kali nicht verändert; wenn man es aber in einer Destillirgeräthshaft erhitzt, giebt es Wasser, liquide Salzsäure, salzsaures Ammoniak, und hinterläſst in der Retorte metallische Platina.

Das Platinaoxydul, mit Kohlenpulver gemischt und zum Glühen erhitzt, detonirt mit Lebhaftigkeit. Das salzsaure Oxydulsalz detonirt aber nicht mit Kohlenpulver, wohl aber mit Zucker, und mit wasserstoffhaltigen Körpern.

Um die Zusammensetzung des Platinaoxyduls zu bestimmen, zerlegte ich in einem gewogenen Platinatiegel, durch Ausglühung, 10 Grammen salzsaures Platinaoxydul, welches in der Hitze des schmelzenden Zinnes, nachdem alle Entbindung von oxydirter Salzsäure aufgehört h tte, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, 4 Stunden auf der Sandkapelle gelassen war. Es hinterlieſs 7,53 Gr. metallischer Platina.

Der nämliche Versuch in einer Retorte wiederholt gab weder in der Vorlage, noch im Retortenhalse eine Spur von Wasser. Das Entwichene war

also nur oxydirt salzsaures Gas. Nun sind aber in diesem 100 Th. wasserfreier Salzsäure mit 29,454 Th. Sauerstoff verbunden, und das *salzsaure Platinaoxydul* bestehet also aus:

Platinaoxydul

Radical	— 73,300	= 79,375.	
Sauerstoff	— 6,075		
Salzsäure	———————	20,625.	

Nun aber sind 733 Theil Metall mit 60 $\frac{3}{4}$ Theil Sauerstoff verbunden gewesen, es müssen also 100 Th. Platina 8,287 Th. Sauerstoff aufnehmen, und das *Oxydul* bestehet aus:

Platina	— 92,35	— 100,000
Sauerstoff	— 7,65	— 8,287.

2. *Platinaoxyd.* Oxydum platinicum. Neutrales salzsaures Platinaoxyd wurde über 20 Grammen Quecksilber digerirt, und die von Platina beinahe erschöpfte Auflösung gegen eine frische so oft vertauscht, bis daſs die zuletzt aufgegossene nach mehrstündigem Kochen nicht mehr von seiner Farbe zu verlieren schien. Der graue metallische Rückstand wurde mit Wasser mehrere Male ausgekocht, und dann in einer Temperatur, welche die des kochenden Wassers überstieg, getrocknet. Er wog 10,885 Gr. In einer gewogenen Glasretorte ausgeglühet, gab er einige Kugeln metallischen Quecksilbers, nebst einer kleinen Spur salzsauren Quecksilberoxyds, welches von salzsaurem Quecksilberoxyd, das, des langen fortgesetzten Auskochens ungeachtet, noch anhing, gebildet worden war. Von Feuchtigkeit konnte keine Spur entdeckt werden. Durch Herausnehmung des Quecksilbers aus dem Retortenhalse hatte die Retorte 2,334 Gr. am Gewicht verloren, welche bis auf 1 $\frac{1}{4}$

Centigramm in dem Quecksilber wiedergefunden wurden. Die in der Retorte noch rückständigen 8,551 Gr. Platina wurden herausgenommen und in einem kleinen gewogenen Platinatiegel einem halbstündigen Weifsglühefeuer ausgesetzt, wodurch noch 0,04 Gr. am Gewicht abgingen. Durch neues Glühen wurde das Gewicht nicht mehr vermindert. Werden die letztern 0,04 Gr. Quecksilber zu den in der Retorte durch Destillation erhaltenen 2,334 Gr. gelegt, so finden wir, dafs von den angewandten 20 Gr. Quecksilber 2,374 Gr. nicht verbraucht worden waren. Es hatten also 17,626 Gr. Quecksilber 8,511 Gr. Platina wiederhergestellt, und 100 Th. Quecksilber nehmen gleich viel Sauerstoff, als 48,25 Th. Platina auf; nun verhalten sich aber 48,25 : 7,9 = 100 : 16,38 und das Platinaoxyd bestehet aus:

Platina — 85,93 — 100,00
Sauerstoff — 14,07 — 16,38.

Chenevix fand das Platinaoxyd aus 87 Th. Metall gegen 13 Th. Sauerstoff zusammengesetzt; *Richter* dagegen fand, wenn die Data für seine Berechnungen berichtigt werden, nur 12 Th. Sauerstoff gegen 100 Th. Metall. Wenn wir die Zusammensezung des Platinaoxyduls mit der des Platinaoxyds vergleichen, so finden wir, dafs das Metall in dem letzteren doppelt so viel Sauerstoff als in dem ersten aufnimmt; denn 8,287 × 2 = 16,574, und der Unterschied zwischen 16,38 und 16,574 kann nur von den Schwierigkeiten herrühren, ein in den letzten Zahlen genaues Resultat zu erhalten. Wenn nun das Quecksilber nach einigen von den *Sefströmischen* Versuchen 7,99 Th. Quecksilber aufnehmen sollte, so

stimmt die Analyse des Oxyds mit der Berechnung von der Analyse des Oxyduls vollkommen überein.

Das Platinaoxyd im reinen Zustande darzustellen, ist eine sehr schwierige Sache. Ich habe versucht Platinaauflösungen durch Baryt- Strontian- und Kalkwasser eben so wie durch kaustische Talkerde zu zerlegen; sie gaben dabei eine geringe Menge eines hellgelben Niederschlags, welcher auch durch überschüssig zugesetzte Erde nicht vermehrt wurde. Dieser Niederschlag war eine dreifache Verbindung von salzsaurer Erde und Platinaoxyd, und gab im Feuer oxydirte Salzsäure, metallische Platina und salzsaure Erde. Wenn ich Platinaauflösungen mit kohlensauren Erden kochte, erhielt ich einen oranienge1ben Niederschlag, der beim Trocknen zusammenschrumpfte und vollkommen das Ansehen von Eisenoxydhydrat hatte. Dieser Niederschlag schien Platinaoxyd zu seyn, denn er gab bei der Destillation Wasser, und wurde schwarz, dann wurde Sauerstoffgas entbunden ohne Zeichen von oxydirter Salzsäure, und Platina mit einer Portion Erde blieb zurück.

Ich zerlegte trocknes salzsaures Platinaoxyd mit concentrirter Schwefelsäure, lösete das schwefelsaure Platinasalz im Wasser auf und schlug die Auflösung durch Ammoniak nieder. Der Niederschlag hatte ganz das äufsere Ansehen von Eisenoxyd, lösete sich in Salzsäure vollkommen uud ohne Aufbrausen auf und die Auflösung wurde von Barytauflösung nicht getrübt. Wenn eine Portion von diesem rostfarbenen Platinaoxyd in einem kleinen Glaskolben erhitzt wurde, gerieth es in eine eigene Detonation, ohne aber sich zu entzünden, der Hals des Kolbens wurde mit einem feuchten und rufsigen Rauch angefüllt und

Glas davon dick bekleidet. Auf dem Boden
metallische Platina zurück. Das schwarze Pul-
, das dem Rauch folgte, schien Platinaoxydul zu
, weil es mit dem Polierstahl gerieben keinen
allglanz annahm. Das Platinaoxyd hat also, wie
glaube, dafs *Fourcroy* bereits bemerkt habe, die
enschaft sich mit Ammoniak zu verbinden, und
einer höheren Temperatur das Alkali zu zerle-
. Dafs dieses Präparat nicht in einem Augenblick
lodirt, scheint daher zu kommen, dafs es ein
lrat ist, was weder bei Knallgold noch bei Knall-
er der Fall ist.

Wenn ich die schwefelsaure Platinaauflösung
kaustischem Kali niederschlug, so erhielt ich
basisches Doppelsalz, statt Platinoxyd. Ich
abe aber ein reines Platinoxyd dadurch erhalten
haben, dafs ich das schwefelsaure Salz durch sal-
ersaure Baryterde zersetzte, und die salpetersaure
tinaauflösung mit kaustischem Kali niederschlug.
Anfangs erhaltene Niederschlag ist reines Plati-
xyd, dann schlägt sich aber auch ein basisches
ppelsalz nieder. Das reine Platinaoxyd ist rost-
ben, schrumpft im Trocknen sehr zusammen und
d gelbbraun. Bei der Destillation giebt es erst
sser und wird schwarz, dann giebt es Sauerstoff-
und die Platina wird metallisch. Ich glaube,
werde dieses Oxyd in der gröfsten Menge
ch ein vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren
ydsalzes erhalten, habe es aber nicht versucht.
mit dem basischen salpetersauren Doppelsalze
unreinigte Oxyd wird beim Trocknen weifslich
zeigt eingemengte, weise salzartige Theile.

Um etwas über die Verbindung von Platina mit Schwefel zu erfahren, leitete ich durch eine neutrale Auflösung des salzsauren Platinaoxyds einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Es schlug sich Schwefelplatina nieder, welche aber, wenn Schwefelwasserstoff in Ueberschuſs zukam, rothbraun wurde. In der Luft nahm sie jedoch die schwarze Farbe wieder an. Der schwarze Niederschlag wurde gut ausgesüſst, und mit dem Filtrum zum Trocknen hingelegt. Ich hatte dabei Gelegenheit die Erfahrung von *Proust* zu bewähren, daſs die feuchte Schwefelplatina in der Luft sich zersetzt, indem sie Schwefelsäure bildet, durch welche die Masse sich anfeuchtet, und das Papier geschwärzt und verbrannt wird. Auch wenn ich die gebildete Schwefelsäure abspülte und die Masse in einem Platinatiegel auf der Sandkapelle zu trocknen versuchte, wurde Schwefelsäure gebildet. Wenn ich die Schwefelplatina auf einem Scherben verbrannte, stellten sich theilweise Detonationen ein, welche ich einem zugleich mit der Schwefelplatina gefällten Oxydulsalze zuschreibe; denn wenn ich Platinaauflösung in Hydrothyonalkali goſs, so bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der sich wohl in der Luft ansäuerte, im Feuer aber nicht detonirte. Ob was ich hier Schwefelplatina genannt habe, nicht wohl auch Hydrothionplatina seyn konnte, läſst sich nicht leicht mit Sicherheit bestimmen, und da es keine bestimmte Periode giebt, wo das mechanisch anhängende Wasser entfernt ist, ehe noch das durch Zersetzung des Hydrothyonsalzes hervorzubringende gebildet wird, so konnte ich mich nur an Wahrscheinlichkeiten halten. Ich trocknete eine Portion Schwefelplatina zwischen Löschpapier

in einer Presse, und dann in einer Retorte auf der Sandkapelle. Es war dabei unmöglich zu verhüten, daſs nicht Anfangs Schwefelsäure gebildet und von dem Papier angezogen wurde. In der Retorte entband sich schwefeligsaures Gas und etwas Wasser, welche beide von der dem Schwefelplatina anhängenden Schwefelsäure hergerührt haben muſsten. In einer höheren Temperatur sublimirte sich ein Theil des Schwefels; ein anderer Theil lieſs sich aber nicht durch die blose Destillation abscheiden. Es wurde eine sehr hohe Temperatur erfordert, um allen Schwefel in offenen Gefäſsen von dem rückständigen Schwefelplatina wegzubrennen. Ich habe gute Gründe zu glauben, daſs der Schwefelwasserstoff aus dem Platinoxydsalze ein bisulfuretum niederschlägt, welches sowohl durch Oxydirung in der Luft während des Trocknens, als in der Destillation, die Hälfte von seinem Schwefel verliert und ein Sulfuretum, Schwefelplatina im Minimum, darstellt. Ich beging aber die Nachlässigkeit, das destillirte Schwefelplatin, ehe ich die Verbrennung des Schwefels vornahm, nicht zu wägen. Von der ganzen Menge Schwefelplatina, welche ich in die Retorte gebracht hatte, erhielt ich 77 Procent Platina. Wenn auch das Verlorne nur Schwefel gewesen seyn sollte, so ist es doch nicht hinreichend, um der Berechnung vom Oxyde zu entsprechen.

Schwefelplatina löset sich mit rothbrauner Farbe im Hydrothionammoniak auf, und wird von den Säuren mit Farbe von Crocus Antimonii daraus wieder abgeschieden. Die braune Farbe scheint einer Verbindung von Schwefelplatina mit Schwefel-

wasserstoff anzugehören, und sie verschwindet in der Luft, indem der Schwefelwasserstoff verfliegt.

3. *Verbindungen von Palladium mit Sauerstoff und mit Schwefel.*

Durch die Güte des Herrn Dr. *Wollaston* hatte ich ein Stück Palladium erhalten, welches jedoch durch Mittheilung an mehrere schwedische Chemiker sehr vermindert worden war, so daſs mir nur noch ein Paar Grammen übrig blieben.

1. *Schwefelpalladium.* 1 Gramm Palladiumfeile wurden mit 1 Gr. Schwefelpulver vermischt und in einem sehr kleinen Glaskolben, ganz wie ich es bei dem sesquisulfuretum Stanni beschrieben habe, bis zur Verjagung alles überschüssigen Schwefels erhitzt. Die Verbindung geschah mit der gewöhnlichen Erscheinung von Entglühen. Der kleine Kolben hatte von dem Schwefel 0,2815 zurückgehalten. Mit mehrerem Schwefel aufs Neue vermischt und geschmolzen gewann das Schwefelpalladium nichts am Gewicht. Es nehmen also 100 Th. Palladium 28,15 Th. Schwefel auf.

Schwefelpalladium dem Feuer ausgesetzt, zerlegt sich bei einer hohen Temperatur zu reinem Palladium; bei der anfangenden Glühehitze oxydirt es sich aber zu einer dunkelrothen Masse, welche in Salzsäure auflöslich ist, und ein Subsulphas palladicus darstellt.

2. *Palladiumoxyd.* Oxydum palladicum. Um die Zusammensetzung dieses Oxydes zu bestimmen, bediente ich mich der nämlichen Methode, als beim Goldoxyd und Platinaoxyd. Salzsaures Palladium-

oxyd, welches 1 Gramm Palladium enthielt, wurde mit 2 Gr. Quecksilber in einer Porzellantasse, unter stetem Reiben mit einer Glaspistille, 2 Stunden in kochender Digestion erhalten und das erhaltene graue Metallpulver noch 12 Stunden einer gelinderen Digestion ausgesetzt. Die Farbe der Flüssigkeit zeigte, dafs alles Palladium noch nicht ausgeschieden war, dafs also kein salzsaures Quecksilberoxydul konnte gebildet worden seyn. Die durchgeseihete Flüssigkeit hinterliefs auf dem Filter ein dunkelgraues Metallpulver, welches 1,441 Gr. und also mehr als das aufgelöste Palladium betrug. Ich legte das Pulver in eine kleine für die Lampe ausgeblasene Retorte und erhitzte diese in der Flamme einer Weingeistlampe, worin das Pulver ½ Stunde kirschroth glühend erhalten wurde. In dem Halse der Retorte setzte sich anfangs ein Hauch von Wasser an und einige kleine Quecksilberkugeln, die dann nicht mehr an Menge zunahmen. Durch Hinwegschaffung des Wassers hatte der kleine Apparat 0,006 Gr. am Gewicht verloren, und nach dem Herausnehmen des Quecksilbers hatte er 0,118 Gr. verloren. Das Quecksilber hatte also 0,112 Gr. betragen. Das in der Retortenkugel Rückständige hatte ein noch ganz unverändertes Ansehen. Ich brachte es in einen gewogenen Platinatiegel, wo ich es eine halbe Stunde der stärksten Weifsglühhitze aussetzte. Es war nun eine zusammengebackene, weifsgraue, metallisch glänzende Masse, welche 0,7075 Gr. wog, und durch neues Glühen nichts mehr am Gewicht verlor.

Die 1,441 Gr. erhaltenes graues Metallpulver waren also aus 0,7075 Gr. Palladium, 0,006 Gr. Feuchtigkeit, 0,112 Gr. mechanisch anhängendem, und

0,6157 an das Palladium chemisch gebundenem Quecksilber zusammengesetzt. Von den angewandten 2 Gr. Quecksilber waren also 0,7277 Gr. nicht aufgelöst, und 1,2725 Gr. zur Reduction von 0,7075 Palladium verwendet. Nach diesem Versuche werden also 100 Th. Quecksilber 55,6 Th. Palladium reduciren, oder 100 Th. Palladium nehmen 14,209 Th. Sauerstoff auf. Das Palladiumoxyd bestehet also aus

Palladium	—	87,56	—	100,000
Sauerstoff	—	12,44	—	14,209.

Berechnen wir die Zusammensetzung des Palladiumoxyds aus dem Schwefelpalladium, so müssen 100 Th. Metall 14,056 Th. Sauerstoff aufnehmen. Es ist schwer zu bestimmen, welches von diesen beiden Resultaten der völligsten Genauigkeit am nächsten kommt. Die Zusammensetzung des Schwefelpalladiums mit Schärfe zu finden, scheint leichter zu seyn, als die des Oxyds, das Resultat der Berechnung konnte also wohl richtiger seyn, als das der directen Analyse. Auf jeden Fall sind diese Versuche mit so kleinen Quantitäten angestellt, daſs sie auf groſse Genauigkeit keinen Anspruch machen können.

Bei Gelegenheit dieser Analyse erfuhr ich mit welcher Kraft das Quecksilber dem Palladium anhängt, denn da ich das in der Auflösung rückständige Palladinm durch mehr zugesetztes Quecksilber ausfällte und die Metallmischung durch gelindes Glühen zu zersetzen versuchte, so wurde sie nicht zerlegt; auch in dem Rothglühen behielt das Palladium viel Quecksilber zurück, welches, wenn es in Königswasser aufgelöst und das eingetrocknete Salz in einem Glaskolben erhitzt wurde, sich als salzsaures

Quecksilberoxyd sublimirte. Um alles Quecksilber vom Palladium abzuscheiden, ist eine anhaltende Weifsglühhitze erforderlich.

Es ist bemerkenswerth, dafs die Mengen Quecksilber und Palladium, welche in dem beschriebenen Versuche durch das Kirschrothglühen sich nicht trennen lassen, in dem Verhältnisse verbunden waren, dafs das Palladium zweimal so viel Sauerstoff, als das damit verbundene Quecksilber aufnimmt. Denn 7073 Th. Palladium werden 989 Th. Sauerstoff und 6157 Th. Quecksilber 488,8 Th. davon aufnehmen.

Das mit kaustischem Alkali gefällte Palladiumoxyd ist hellrostfarben, blafser aber als das Platinaoxyd. Es ist das Hydrat des Oxyds. Im wasserfreien und reinen Zustande wird das Palladiumoxyd am besten erhalten, wenn das salpetersaure Oxydsalz eingetrocknet und bei einer gemässigten Hitze zerlegt wird. Die Säure scheidet sich leicht ab, und das rückständige Oxyd ist schwarz und metallglänzend, dem Mangansuperoxyd in etwas ähnlich. Es löset sich mit Schwierigkeit in den Säuren, wird aber durch hinreichend lange fortgesetztes Kochen vollkommen aufgelöst. Auch concentrirte Salzsäure löset es nur im Kochen auf; dabei entstehet aber keine Spur von oxydirter Salzsäure.

Salzsaures Palladiumoxyd ist ein schön rothes Salz, welches im wasserfreien Zustande dunkelbraun ist. In einer höheren Temperatur schmilzt es, kann in gläsernen Gefäfsen eine leichte Glühung aushalten ohne zerlegt zu werden, und wenn bei einer noch höheren Temperatur das Metall wiederhergestellt wird, so geschiehet dieses auf einmal ohne dafs die geringste Spur eines Oxydulsalzes zu bemerken

ist. Das aus diesem Salze wieder hergestellte Palladium hat einen besonders schönen Silberglanz. Wenn trockenes, neutrales, salzsaures Palladium im Wasser aufgelöst und wiederum abgedunstet wird, so verfliegt mit dem Wasser ein wenig Salzsäure, und hinterläſst ein dunkelrosenrothes im Wasser unauflösliches Pulver, welches ein submurias palladicus ist. Durch wiederholtes Abdunsten und Wiederauflösen kann die ganze Masse in ein dergleichen basisches Salz verwandelt werden. Wenn man trockenes, salzsaures Palladiumoxyd in einem Platinatiegel erhitzt, so zersetzt sich das Salz weit leichter, als im Glas, und man erhält nebst reducirtem Palladium und submurias palladicus, (basischem salzsauren Palladium) ein hellblaugrünes Pulver, welches leicht die Vermuthung erregen konnte, daſs das Palladium bei dieser Gelegenheit ein Oxydulsalz gebildet hatte. Es ist aber hier die Platina, welche auf Kosten des salzsauren Palladiumoxyds ein Oxydulsalz bildet. Dagegen wenn man den nämlichen Versuch in einer Glasretorte wiederholt, so erscheint immer reducirtes Metall am Boden des Glases, im Augenblicke wenn die oxydirte Salzsäure sich zu entbinden anfängt. Es scheint also ziemlich ausgemacht zu seyn, daſs das Palladium nur ein salzfähiges Oxyd besitzt.

9. *Wismuthsuboxyd.*

Es ist bekannt, daſs Wismuth, wenn es bei einer gelinden Hitze geschmolzen wird, sich mit einem dunkelpurpurbraunen Pulver überziehet. Das Nämliche findet auch Statt, wenn gepulvertes Wismuth dem Einflusse der Luft im Dunkeln ausgesetzt wird

Eine Menge gepulvertes Wismuth, welches während der Sommermonate in einer mit Papier lose bedeckten Flasche gestanden hatte, war zu der obern Hälfte in ein lockeres dunkelbraunes Pulver verwandelt, und die Gränze zwischen dem noch metallischen Theil und dem Suboxyd war ziemlich scharf. Wenn ich das braune Pulver in Salzsäure warf, wurde es davon in Metall verwandelt, und die Salzsäure nahm Wismuthoxyd auf. Dieses Suboxyd besitzt also die allgemeinen Charaktere der Suboxyde, sich durch Säuren in Oxyd und Metall verwandeln zu lassen.

10. *Bleisuboxyd.*

Es ist eine allgemeine Erfahrung, daſs Blei, welches lange der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, seinen Glanz verliert und eine dunklere, graue Farbe annimmt. Diese Veränderung gehet schnell vor sich in dem Maaſse als die Temperatur hoch ist, und je mehr das Blei dem Schmelzpunkte nahe kommt, je dunkler wird die Oberfläche. Steigt die Temperatur so hoch, daſs es schmilzt, so berstet die dunkle Rinde, und nach einigen Augenblicken findet man sie in gelbes Oxyd verwandelt. Ich überzog ein Stück reines Blei auf der einen Hälfte mit Mastixfirniſs, und lieſs die andere Hälfte unüberzogen; wonach das so zubereitete Blei, unter einer Bedeckung von Staub, auf dem Ofen in einer Temperatur zwischen 55° und 56 ein paar Monate gelassen wurde. Auf dem nackten Theil des Bleies fingen dunklere Flecken nach und nach sich zu zeigen an, welche sich immer vergrösserten, bis daſs sie die ganze Oberfläche mit einer dunkelgrauen Haut überzogen hatten. Diese Haut schien aber dann nicht weiter zu-

zunehmen. Der Versuch diente inzwischen die Verschiedenheit des suboxydirten Bleies von dem metallischen anzuzeigen, indem das durch Alkohol von Mastix befreiete Blei noch völligen Matallglanz behalten hatte.

Ich wandte dann einen Bleidraht bei der Entladung der electrischen Säule durch reines Wasser als positiven Leiter an. Das Blei behielt seinen metallischen Glanz, der negative Leiter aber bedeckte sich immer mit einem dünnen Bart, von Blei, welches nach einigen Stunden die Drähte vereinigte. Ich nahm es mit Sorgfalt weg. Da aber der Versuch, nachdem er einige Zeit fortgesetzt war, kein Resultat gab, brach ich ihn ab. Die Reduction des Bleies auf der negativen Seite scheint von der Auflöslichkeit des Bleioxydes im völlig reinen Wasser, welche schon *Guyton-Morveaux* beobachtet hat, herzuführen. Das bei diesem Versuch erhaltene bleihaltige Wasser reagirte und schmeckte nicht, wurde aber nach einigen Augenblicken von Schwefelsäure getrübt.

Um das Suboxyd auf eine andere Weise zu erhalten, lösete ich Blei in Quecksilber auf, erhitzte die Mischung in einer Glasflasche und schüttelte dieselbe darin, während die Luft in der Flasche zu wiederholtenmalen umgetauscht wurde. Auf diese Weise erhielt ich eine sehr grofse Menge eines schwarzen Pulvers. Wenn dieses Pulver aber in einen Mörser gerieben wurde, verwandelte es sich, zu meiner Verwunderung, wiederum in fliefsendes Amalgama. Durch näheres Betrachten fand ich, dafs dieses schwarze Pulver in nichts anderem bestand, als in einer Menge äusserst kleiner Metallkugeln, deren Oberfläche mit einer dünnenHaut von Suboxyd über-

zogen war, und da diese Haut beim Reiben zerbrochen wurde, vereinigten sich die Metallkugeln aufs Neue. Die nach dem Reiben noch rückständige kleine Menge eines schwarzgrauen Pulvers, konnte nicht vom metallischen Amalgama völlig befreit werden, denn obgleich es wohl keine Kugeln mehr gab, so versilberte es doch Messing, welches man damit rieb. Ich mußte also die Hoffnung, dieses Suboxyd in einer für die Analyse hinreichenden Menge zu erhalten, ganz aufgeben.

Ich habe in meiner vorgehenden Abhandlung angeführt, daß in der Oxydationsreihe alle Multiplicationen mit $1\frac{1}{2}$ vielleicht nur scheinbar sind und wirkliche Multiplicationen mit einer ganzen Zahl von einer unbekannten oder nicht untersuchten niedrigeren Oxydationsstufe ausmachen. Diese Zahlen können nun 3, 6, 12 u. s. w. seyn. Von der Analogie mit einigen, wiewohl sehr wenigen, Versuchen geleitet, habe ich vermuthet, daß in den mehrsten Fällen 6 der wirkliche Multiplicator sey. In dem Suboxyde dürfte das Blei wohl also $\frac{1}{6}$ so viel Sauerstoff, als in der Mennige aufnehmen. Da es aber noch nicht erwiesen ist, daß nicht auch 3 der wahre Multiplicator seyn kann, so ist es noch zweifelhaft, ob in dem Suboxyde 100 Th. Blei 1,925 oder 3,85 Th. Sauerstoff aufnehmen.

11. *Zinksuboxyd.*

Das metallische Zink überziehet sich, wenn es der atmosphärischen Feuchtigkeit ausgesetzt wird, mit einer grauen, harten, in Säuren schwerauflöslichen Haut, welche ein etwas metallisches Ansehen hat, und im Aeußeren dem Suboxyde vom Kalium ähnelt.

Auf diesem Suboxyd beruhet die Dauerhaftigkeit der gewalzten Zinkplatten, wenn sie zu Bedeckungen von Häusern, oder zu Schiffsbekleidungen angewandt werden. Die Existenz und die äufsern Merkmaale des Zinksuboxyds sind durch die electrische Säule und den grofsen Widerstand, den es bei Reinigung der Zinkplatten leistet, sehr allgemein bekannt. Ich übergehe daher alle weitere Versuche seine Existenz zu beweisen.

Seitdem wir durch die Analysen der feuerfesten Alkalien, die beiden niedrigeren Oxydationsstufen von Kali und Natrum kennen gelernt haben, und seitdem die in dieser Abhandlung angeführten Facta die Existenz von mit diesen alkalischen Oxyden gleichartigen Oxydationsstufen bei dem Antimon, Wismuth, Blei und Zink bestätiget haben, glaube ich, dafs die besondere Klasse von Oxyden, welche ich *Suboxyde* nenne, hinlänglich gerechtfertigt worden ist. Ich vermuthe, dafs wir mit der Zeit Suboxyde bei den mehrsten Metallen entdecken werden. —

In der Classe der Oxyde kommen aber mehrere solche oxydirte Körper vor, welche auf der Grenze zwischen den eigentlichen Oxyden und den Suboxyden zu stehen scheinen. Diefs sind solche oxydirte, (Oxyda in *osum*-Oxydule-) deren Verwandtschaft zu den mehrsten Säuren, wenigstens in Berührung mit Wasser, schwächer als die des Oxyds in *icum* ist, und welche daher durch Uebergiefsung mit einer Säure in Oxyd und in Metall zerlegt werden. Solche sind oxydum cuprosum, hydrargyrosum, aurosum und platinosum. Es wäre wohl möglich, dafs diese Metalle keine Suboxyda hätten, oder dafs die mehresten Suboxyde, bei völliger Abwesenheit von

Wasser, oder von anderen oxydirten Körpern, sich mit den Säuren verbinden könnten, dafs aber solche Verbindungen in der That nicht existiren, weil die Bedingungen, unter welchen sie Statt finden sollten, nicht eintreffen können. Die Verwandtschaft des Schwefels folgt nicht immer der des Sauerstoffs; denn bei dem Kupfer entspricht die, bei einer höheren Temperatur sich nicht zerlegende, Schwefelverbindung dem oxydum cuprosum, bei dem Quecksilber aber dem oxydum hydrargyricum. Doch hat der Zinnober, so wie auch die Blende *) alle Charactere eines Bisulfuretum, weil es, wie die Bisulfureta im allge-

*) Viele Scheidekünstler sind der Meinung gewesen, dafs die Blende ein geschwefeltes Zinkoxyd sey. Es kann wohl möglich seyn, dafs ein solches existirt; dafs aber die Blende ein solches nicht ist, erhellt daraus, dafs Zinkfeile mit Zinnober destillirt, unter Feuererscheinung den Zinnober zerlegt. Es entstehet eine graue metallisch aussehende Verbindung, welche Schwefelzink und Schwefelquecksilber enthält, und welche durch Ausglühung in der Retorte Zinnober giebt, und ein blafs strohgelbes Pulver hinterläfst. Dieses Pulver ist in Salzsäure beinahe nicht auflöslich; da man doch bei dem Schwefelzink die nämlichen Eigenschaften, wie bei dem Schwefeleisen vermuthen sollte.

Wäre es wohl möglich, dafs zwischen der Blende und dem Schwefelzink, (das letztere in einem solchen Zustand, dafs es sich in Salzsäure mit Entbindung von Schwefelwasserstoffgas auflöset) eine solche Verschiedenheit existiren könnte, wie zwischen den krystallisirten, und dem entflammten antimonsauren Metallsalzen? Und liegt in allem diesen wohl die Ursache, warum das Zink so schwer mit dem Schwefel zu verbinden ist, und warum, wenn die Verbindung eintritt, die Feuererscheinung so ausserordentlich intensiv wird?

meinen, die auszeichnenden metallischen Charactere verloren hat. Die Verwandtschaft des Schwefels zum Golde und zu der Platina ist zn schwach, um eine im Feuer recht constante Verbindung zu bilden. Es wird aber mit der Zeit interessant werden, die Schwefelverbindungen, welche bei Zerlegung der Oxydulsalze dieser Metalle durch Hydrothyonalkali entstehen, kennen zu lernen.

12. *Oxydationsstufen des Mangans.*

Bei Gelegenheit der Analyse des Roheisens (Afhandlingar i Fysik, Kemi, och Mineralogi 3. Bd. S. 149) habe ich eine Untersuchung des schwarzen Manganoxyds angeführt, nach welcher dieses Metall darin 42,16 Th Sauerstoff gegen 100 Th. Metall aufnimmt. Dr. *John* (Journal der Chemie, Physik und Mineralogie 3. Bd. S. 452 und 4. Bd. S. 456) hat von 100 Th. Mangan 142 Th. Manganoxyd erhalten.

Bei der Analyse des schwefelsauren Manganoxyduls fand Dr. *John* (a. a. O.) daſs eine Menge dieses Salzes, welche 46,48 Th. Oxydul ertheilt, 148 ½ Th. schwefelsaure Baryterde hervorbrachte. In der Baryterde sind 50,93 Th. Schwefelsäure enthalten, wovon also 100 Th. 91,28 Th. Manganoxydul sättigen. Diese 91,28 Th. Oxydul müssen folglich 19,96 Th. Sauerstoff enthalten, d. i. 100 Th. Mangan nehmen im Oxydul 28 Th. Sauerstoff auf. Nun aber sind $28 \times 1\frac{1}{2} = 42$, das Metall ist also im Oxyd mit 1 ½ mal so viel Sauerstoff, als im Oxydul verbunden.

Dr. *John* fand ferner, daſs das Manganpulver in Wasser oxydirt unter Wasserstoffgasentbindung ein grünes Oxyd, mit 15 Th. Sauerstoff auf 100 Th. Metall bildete. Wenn dieses um eins zu hoch ausgefal-

len seyn sollte, so nimmt das Metall in dieser Oxydationsstufe die Hälfte so viel Sauerstoff, als im Oxydul auf. Da dieses Oxyd nach *John* im Contact mit kohlensaurem Gas dieses zum Theil zerlegt, Kohlenoxydgas entbindet und kohlensaures Manganoxydul darstellt, so ist das grüne Oxyd ein Suboxyd, weil es ohne sich höher zu oxydiren mit den Säuren keine Verbindung eingehen kann.

Bergmann machte die Bemerkung, daſs Mangan in unvollkommen verschlossenen Gefäſsen zu einem umbra-braunen Pulver zerfällt, welches sich in den Säuren mit Wasserstoffgasentbindung auflöset. Ich habe das nämliche Product erhalten. Eine halbe Unze Mangan war in einem mit Kork verschlossenem Glase nach Verlauf eines Jahrs zu einem gröblichen, metallisch glänzenden Pulver zerfallen, welches durchs fein Reiben umbrabraun wurde, mit Wasser angefeuchtet ein stinkendes Wasserstoffgas entband, und in Säuren mit der heftigsten Gasentbindung sich auflöste. Ich habe darüber noch keine besondern Versuche angestellt, und da es auf der einen Seite wohl ein Suboxyd seyn kann, so kann es auf der andern auch eine Mischung von mehreren Oxydationsstufen des Mangans mit Mangangraphit seyn, das in der Luft sich nicht zersetzt. Nehmen wir es als ein Suboxyd an, so wird es suboxydum manganosum heiſsen, und muſs die Hälfte so viel Sauerstoff als das vorhergehende enthalten.

Daſs das natürliche Manganoxyd ein anderes, als das durch Ausglühung des salpetersauren Oxydulsalzes gebildete schwarze Oxyd ist, erhellt schon daraus, daſs das natürliche beim Glühen unter Sauerstoffentbindung sich zu schwarzem Oxyd reducirt,

so wie auch durch die Erfahrung von *Scheele* daſs Manganoxydul in verschlossenen Gefäſsen, zur Temperatur des schmelzenden Schwefels erhitzt und dann in die Luft gebracht, sich entzündet und verglimmt, indem es schwarzes Oxyd bildet. Das natürliche Manganoxyd ist also ein Superoxyd des Mangans, welches in einem Versuch von *Klaproth* 11 Proc. an Sauerstoffgas und Wasser beim Glühen hergab, indem es schwarzes Oxyd in der Retorte zurücklieſs. *Fourcroy* giebt die Zusammensetzung des Superoxyds zu 60 Th. Metall und 40 Th. Sauerstoff, an.

Wenn wir nun durch Versuche die Zusammensetzung von drei Manganoxyden einigermassen mit Genauigkeit kennen, so wird sich die Zusammensezung der niedrigsten und der höchsten Stufe durch Rechnung leicht finden lassen, und die Zusammensezungen fallen folgendermassen aus:

	Metall.	Sauerst.	Metall.	Sauerst.
Suboxydum manganosum (braun)	93,435;	6,565.	100	7,0266.
—— manganicum (grün)	87,68;	12,32.	—	14,0533.
Oxydum manganosum —	78,10;	21,9,	—	28,1077.
—— manganicum —	70,25;	29,75.	—	42,16.
Superoxydum Manganicum	64,00;	36,00.	—	56,215.

Wenn das erste Suboxyd in der Wirklichkeit existirt, so ist die Reihe 1, 2, 4, 6, 8; existirt es nicht, so wird sie 1, 2, 3, 4 seyn.

Ueber die
vier magnetischen Pole der Erde,
Perioden ihrer Bewegung, Magnetismus der Himmelskörper und Nordlichter.

(Auszug eines vom Hrn. Prof. *Oersted* mitgetheilten Briefes des Hrn. Dr. *Hansten* zu Friedrichsburg in Dänemark an denselben.)

Als ich Ihnen vor etwa 5 Jahren einige Ideen über den Erdmagnetismus mittheilte, die mir bei Gelegenheit einer Karte von Wilke beigefallen waren, so ermunterten Sie mich dieselben zu verfolgen, und machten mich auf deren Wichtigkeit aufmerksam. Seit der Zeit widmete ich mich diesen Untersuchungen, so viel es mir meine übrigen Geschäfte erlaubten. Ich beendigte so eben eine grofse Abhandlung über diesen Gegenstand, und nehme mir nun die Freiheit, Ihnen davon einen Auszug mitzutheilen.

Ich untersuchte eine Sache wieder, die schon vollkommen entschieden zu seyn schien durch die Uebereinstimmung der gröfsten Mathematiker; ich meyne die Frage: ob die Erde 4 magnetische Pole hat, wie *Halley* behauptete, oder nur 2, wie *Euler* annahm und nach ihm die vorzüglichsten Naturforscher unserer Zeit. Um diese Aufgabe zu lösen, habe ich während dieser 5 Jahre alle die Beobach-

tungen zu sammeln gesucht, sowohl ältere als neuere, die damit in Beziehung stehen; ich glaube keine übergangen zu haben (wenigstens keine von Wichtigkeit für die Theorie) seit dem Jahre 1600.

Mittelst dieser Beobachtungen konnte ich Declinationskarten entwerfen für die Jahre 1600, 1700, 1710, 1720, 1730, 1744, 1756, 1770, 1787 und 1800. In denen von 1770 und 1787 habe ich auch die Halleischen Curven gezogen für das Südmeer, wo man die magnetischen Abweichungen bis jetzt noch in kein System gebracht hatte, eine kleine Karte ausgenommen vom berühmten Lambert, in Bode's astronomischem Jahrbuche für 1779, wo man eine kleine Zahl dieser Curven findet, die mir aber nicht genau genug scheinen. Ich habe auch eine Karte von magnetischen Inclinationen gezeichnet, für den Zustand unserer Erde im Jahr 1780, worin ich einige Irrthümer von Wilke verbesserte, und das System der Inclinationen im Südmeer hinzufügte, was unmöglich war, ehe la Peyrouse, Vancouver, Cook und Krusenstern diesen Theil der Physik mit ihren so schätzbaren Beobachtungen bereichert hatten.

Wenn man die magnetischen Karten durchgeht, für die der unsrigen zunächst liegende Zeit, so findet man den Magnetismus folgendermassen vertheilt: auf den westlichen Küsten der Hudsons-Bay ist die westliche Abweichung sehr schwach (Wallis fand sie 9° 41′ im Jahr 1769); in der Hudsonsstrasse steigt sie schon auf 45°. An den Küsten von Grönland ist sie größer als 50° (Hr. *Ginge* fand sie auf dem Vorgebirge *Godhaab* 51°). Von diesem Punkt aus vermindert sie sich, wie man sich den Küsten von Norwegen nähert, wo sie nicht über 20° beträgt, und

endlich verschwindet sie ganz in Rufsland in der Nachbarschaft des weifsen Meeres. Geht man noch weiter in derselben Richtung, so findet man eine östliche Abweichung, die bis *Tobolsk* zunimmt, wo sie abzunehmen anfängt, und aufs Neue verschwindet ein wenig östlich von *Irkutsk*. Der berühmte Astronom in Petersburg Hr. *Schubert* fand 1804 die östliche magnetische Abweichung zu *Kasan* = 2°2′ zu *Kathrinenburg* = 5°27′ zu *Tobolsk* = 7°9′ zu *Fara* = 6°6′ zu *Tomsk* = 5°37′ zu *Nischnei-Udinsk* = 2°40′ zu *Irkutsk* = 0°52′. Oestlich von *Irkutzk* fängt eine neue westliche Abweichung an, wiewohl schwache, die in der Nachbarschaft der Inseln *Matsuma* und *Jesso* verschwindet. *Johannes Islenieff* fand 1768 die westliche Abweichung zu *Jakutskoi* = 5°15′ und im folgenden Jahr = 5°0′. *Billings* fand dieselbe Abweichung 1788 = 2°0′. *La Peyrouse*, *Brougton* und *Krusenstern* fanden eine östliche Abweichung in dem Meer bei Korea an den Küsten von *Japan* und in der Meerenge, welche die Insel *Jesso* von den östlichen Küsten Asiens trennt. Am Peter und Pauls-Hafen in Kamtschatka ist die Abweichung noch einmal östlich 5°, und nimmt so stark zu, wenn man weiter gegen Morgen fortgeht, dafs *Cook* sie 35° fand, in der *Beringstrasse* aber mehr gegen Süden nahe bei *Nootka-Sund* ist sie gleichzeitig nicht gröfser als 20°. Geht man weiter nach Osten in das nördliche Amerika, so mufs diese östliche Abweichung sich nach und nach vermindern, und endlich verschwinden in der Nähe der Hudsons-Bay, wo die westliche Abweichung beginnt, von der ich oben sprach. *Man findet also in dem nämlichen Paral-*

lelkreis mit dem Aequator 4 Puncte, wo die Abweichung verschwindet:

1) An den westlichen Küsten der Hudsons-Bay.
2) An den Gränzen des europäischen und asiatischen Rufslands;
3) ein wenig östlich von Irkutsk.
4) Zwischen Jesso und Kamtschatka.

Man findet zwischen diesen 4 Puncten zwei Systeme von westlichen Abweichungen, ein gröfseres, das sich von der Hudsons-Bay über die nördlichen Gegenden des atlantischen Meeres und Europa's bis an die Gränzen von Asien erstreckt, und ein kleineres in Siberien zwischen *Irkutsk* und *Kamtschatka.* Eben so findet man zwei Systeme östlicher Abweichung, wovon das gröfsere sich erstreckt von *Kamtschatka* über die nördlichen Gegenden des stillen Meeres und Amerikas bis an die Hudsons-Bay, und wovon das kleinere eingeschlossen ist zwischen den Gränzen des asiatischen Rufslands und *Irkutsk.*

Auf der südlichen Halbkugel finden wir eine ähnliche Vertheilung der magnetischen Declinationen. Man denke sich einen Parallelkreis mit dem Aequator in einer Breite von 60°. Bei 8° Länge östlich von Ferro hat man keine Abweichung. Weiter gegen Osten findet man eine östliche Abweichung, die mehr und mehr zunimmt, bis sie in der Länge von 100° am gröfsten wird. Von diesem Punct an nimmt sie ab und verschwindet noch einmal in der Länge von ohngefähr 163°. Geht man noch weiter, so findet man eine neue Abweichung, welche zunimmt bis zu der Länge von 169°, wo sie 18° beträgt, und dann abnimmt bis zu 260°, wo sie nicht gröfser als 1—2° ist. Weiter hinaus nimmt sie aufs Neue wieder zu,

und steigt bis zu 26° bei 515° Länge, ein wenig östlich vom Feuerlande. Von diesem Puncte nimmt sie wieder ab bis auf die Länge von 8°, wo sie verschwindet, wie schon angeführt.

Man kann nicht zweifeln, daſs ehemals in der Meergegend, welche der Meridian 60° östlich von Ferro durchschneidet, eine westliche Abweichung war. *Schouten* fand 1616 in der Breite von 15° keine Abweichung unter diesem Meridian, und die Beobachtungen von Gemelli Careri, von Roger Wooden und Anson beweisen, daſs die östliche Abweichung hier in den 2 letzten Jahrhunderten zunahm; auch *Halley* ist derselben Meinung. Man muſs also in der südlichen Halbkugel zwei Systeme östlicher Abweichung annehmen, eines welches sich von 165° bis zu 260° und ein anderes, welches sich von dieser Gegend bis zu dem Meridian 8° östlich der Insel Ferro erstreckt. Diese beiden Systeme waren einstens getrennt durch ein kleines System westlicher Abweichung, welches aber überging in ein Minimum von östlicher Abweichung.

Es ist durchaus unmöglich, diese Vertheilung der magnetischen Systeme zu erklären, wenn man nur eine magnetische Axe, oder zwei magnetische Pole annimmt. Mag man nun setzen, daſs diese Axe sehr excentrisch sey, oder mit *Euler* annehmen, daſs die magnetischen Pole eine ungleiche Stärke haben; nur noch gröſsere Irregularitäten werden in die Linien von *Halley* kommen, aber man wird über die Oberfläche der Erde nie mehr als eine zusammenhängende Linie erhalten, in welcher keine Abweichung Statt findet, und diese Linie wird die Erde in zwei Abschnitte theilen, wovon der eine die östlichen, der andere die westlichen Abweichun-

gen enthält. Eben so wird man in jedem dieser Abschnitte nur ein Maximum der Abweichung haben. Um sich davon zu überzeugen, ist es nur nöthig, sich lebhaft die Erde vorzustellen als eine Kugel mit irgend zwei magnetischen Polen, und wohl zu überdenken, was aus dieser Voraussetzung folgt. Hätte *Euler* das System der Abweichung in Siberien gekannt, oder das im Südmeer, die beide erst nach seiner Abhandlung über diesen Gegenstand entdeckt wurden, er würde sich gewiſs nicht gegen die Theorie *Halley*'s erklärt haben.

Wenn man auf einem Erdglobus, oder auf einer Karte, die den nördlichen Theil unserer Erde vorstellt, die in der Hudsons-Bay und in Sibirien beobachteten magnetischen Directionen zeichnet, so wird man finden, daſs sie in zwei verschiedenen Puncten zusammenlaufen. Nimmt man zwei zu zwei von den in der Hudsons-Bay gefundenen Abweichungen, und sucht ihren Durchschnittspunct nach den Regeln der Trigonometrie, so findet man nach einem mittlern Ausdruck ihren gemeinschaftlichen Vereinigungspunct für das Jahr 1769 in einem Abstande, von 19°45′ vom Nordpol der Erde, und in einer Länge von 277° 40½′ östlich von der Insel Ferro.

Wenn man die in Siberien gemachten Beobachtungen auf ähnliche Art berechnet, so wird man den Vereinigungspunct der magnetischen Richtungen für das Jahr 1805 vom Nordpol 4°38′½′ entfernt, in einer Länge von 135°49′ östlich von Ferro finden.

Berechnet man die Beobachtungen, welche Chr. Midleton in der Hudsons-Bay gemacht hat, vom Jahre 1725 bis zu 1730, so findet man den amerikanischen Durchschnittspunct in einem Abstande von

$19° 12\frac{2}{3}'$ vom Nordpol, bei einer Länge von $269° 34\frac{1}{3}'$ östlich von Ferro. Man sieht daraus, daſs dieser Punct einen Bogen von 8°6′ durchlief, in östlicher Richtung, während der Zeit von 39 Jahren, woraus folgt, daſs er die ganzen 360° des Kreises in $1733\frac{1}{3}$ Jahr durchlaufen wird.

Die in Siberien 1768 und 1769 gemachten Beobachtungen geben den Durchschnittspunct der Richtungen der Magnetnadel in diesem Lande in einem Abstande von 4°31′ vom Nordpol und einer Länge von 118° bis 119°, woraus folgt, daſs dieser Punct seinen Kreis in einem Zeitraume von 800 bis 900 Jahren vollenden wird.

Diese zwei Puncte haben also eine Bewegung von Westen nach Osten, aber der von Siberien hat eine ohngefähr doppelt so groſse Schnelligkeit, als der andere Punct.

Eine ähnliche Berechnung auf die Beobachtungen der Kapitaine Cook und Fourenaux in der südlichen Halbkugel angewandt, giebt ähnliche Resultate. Hier wie in der andern Halbkugel findet man zwei Puncte wo sich alle Abweichungslinien schneiden, die man in ihrer Nachbarschaft zieht; einer von diesen Puncten ist in dem indischen Meer am Landungsplatze von *Diemens* Land, der andere südwestlich vom Feuerland. Im Jahre 1774 hatte der erste dieser Puncte vom Südpol die Entfernung $20° 53\frac{1}{2}'$ in einer Länge $133° 55\frac{2}{3}'$ östlich von Ferro, der zweite hatte den Polarabstand $12° 43\frac{1}{4}'$ und die Länge 254° 23′.

Nach den Beobachtungen von *Tasman* in dem indischen Meere und dem Landungsorte in *Diemensland* im Jahre 1542, und denen von John *Narborough* in der Magellanischen Meerenge und auf den

Maldivischen Inseln findet man dafs diese zwei Durchschnittspunkte von denen wir sprechen, vormals eine mehr östliche Lage hatten. Diese verschiedenen Beobachtungen verglichen, geben für die Umdrehung des amerikanischen Pols eine Zeit von ohngefähr 1300 Jahren, und für die des Pols von Neuholland mehr als 4000 Jahr.

So bewegen sich also die magnetischen Südpole von Osten nach Westen, also in einer entgegengesetzten Richtung mit den magnetischen Nordpolen.

Die excentrische Lage der magnetischen Axen, und ihre gemeinschaftliche Wirkung auf die Magnetnadel verstattet nicht, dafs man diese vier Punkte als die wahren Oerter der magnetischen Pole betrachte, aber der Unterschied kann nicht grofs seyn. Der Pol vom nördlichen Amerika und der von Neuholland gehört zu ein und derselben Axe, welche wegen ihrer grofsen Stärke, und wegen des grofsen Winkels, den sie mit der Erdaxe macht, den beträchtlichsten Einflufs auf die Magnetnadel hat. Die Pole von Siberien und von Südamerika gehören einer andern schwächern Axe an. *Halley*, welcher annahm, dafs die stärkere Axe in Ruhe sich befinde, und dafs die 2 Pole der schwächeren Axe sich von Osten nach Westen bewegen, irrte sich in jeder dieser Voraussetzungen, und darin ist sein System mangelhaft.

Nimmt man diese 4 magnetischen Pole und ihre Bewegungen an, so kann man daraus genau alle durch die Wirkung unserer Erde auf die Magnetnadel hervorgebrachten Erscheinungen erklären, nämlich die Declinationen und Inclinationen, nicht blos die welche jetzt stattfinden, sondern auch welche vormals waren,

selbst mehrere Jahrhunderte früher. So z. B. sehen wir, dafs der Pol der sich gegenwärtig in Siberien befindet, zu Ende des 16. Jahrhunderts in der Gegend von Spitzbergen war, und eine starke westliche Abweichung an den Küsten von Nova Zembla, und eine schwache östliche in Europa, bei einer etwas gröfsern Neigung als sie gegenwärtig ist, hervorbringen mufste. Wirklich fand der holländische Schiffer Wilhelm Berens im Jahr 1596 an der Wilhelmsinsel eine westliche Abweichung von 33°. Die Beobachtungen, welche die für Europa bemerkte östliche Abweichung bestätigen, sind zu bekannt, als dafs es nöthig wäre, sie hier anzuführen.

Die Zeiten der Umdrehung dieser 4 Pole sind ohngefähr im Verhältnifs der Zahlen 2, 3, 4 u. 10, und wenn man diese Zeiten auf 864, 1296, 1728 und 4320 Jahre setzt, so wird man eine so vollendete Uebereinstimmung mit den Beobachtungen haben, dafs die Unvollkommenheit der Versuche hinreicht, die hie und da vorkommenden Abweichungen zu erklären. Weiteren Untersuchungen ist es vorbehalten, diese Voraussetzung zu bestätigen, oder zu widerlegen; inzwischen kann ich mich nicht enthalten, auf eine interessante Folgerung aufmerksam zu machen, nämlich: wenn man fragt, wie viel Zeit verfliefsen wird, bis die 4 magnetischen Pole wieder denselben Ort einnehmen, den sie jetzt haben, oder welche Zeit sie brauchen, um alle die Lagen anzunehmen, in welche sie gegen einander kommen können, wo dann die ganze Reihe der Erscheinungen wieder von vorne beginnt: so findet sich diese Periode gleich 25920 Jahren. Während dieser Zeit, die man die grofse magnetische Periode nennen könnte,

hat der siberische Pol 50 Umdrehungen zu machen, der Südpol von Amerika 20, der Nordpol von Amerika 15, und der Südpol von Neuholland 6. Aber wir wissen daſs die Fixsterne in 72 Jahren um 1° rücken, was für die Umdrehung der Axe unserer Erde um den Pol der Ekliptik 72 × 360, oder 25920 Jahre, einer der magnetischen gleiche Periode giebt; eine Uebereinstimmung, die gewiſs sehr merkwürdig scheint.

Ich habe auch einige Untersuchungen über die Ursache der magnetischen Variationen sowohl der täglichen als jährlichen, angestellt. Es schien Anfangs ziemlich wahrscheinlich, daſs die Sonne durch ihre Wirkung auf unsere Erdkugel einige Veränderungen veranlassen könne im gegenseitigen Verhalten der beiden magnetischen Axen, woraus eine Bewegung der Nadel entstehen würde, die sich bei einer gewissen Lage der Sonne einer Seite zuwenden müſste, und dann der entgegengesetzten, wenn diese Wirkung aufgehört hat; aber wenn dieſs wäre, so würde Anfang und Ende jeder Oscillation überall in demselben Augenblicke stattfinden, was der Erfahrung nicht gemäſs ist. Ich finde es wahrscheinlicher, daſs die Himmelskörper unmittelbar auf die Magnetnadel wirken. Die Aehnlichkeit welche wir zwischen der Erde, und den andern Himmelskörpern unseres Sonnsystems entdeckt haben, läſst uns vermuthen, daſs nicht allein die Erde, sondern auch der Mond und die Planeten, und die Sonne selbst, magnetische Axen haben.

Die Lage, welche diese Axen, vorzüglich die der Sonne und des Mondes, gegen den Horizont eines Ortes und gegen die ruhende Magnetnadel haben,

ist nothwendig verschieden nach den Stunden des Tages und nach den Jahreszeiten. Sonach werden diese 2 großen Himmelskörper kleine tägliche und jährliche Oscillationen veranlassen. Die Breite eines jeden Ortes, so wie die Declination der Magnetnadel an demselben, wird nothwendig in den Resultaten mancherlei Verschiedenheiten veranlassen. Die Berechnungen, welche ich in dieser Hinsicht anstellte, entsprechen ziemlich gut meiner Erwartung; aber wir kennen nur allein die täglichen Oscillationen in Europa und an einigen Punkten der südlichen Halbkugel, was viel zu wenig ist, um darüber eine Theorie zu wagen.

Endlich beweise ich auch noch, dafs man die Nordscheine als ein mit dem Magnetismus genau zusammenhängendes Phänomen anzusehen hat. Meine Gründe sind:

a) der Ort wo sie sich zeigen.

1) In Europa sieht man diese Erscheinung nicht genau gegen Norden, sondern nordwestlich; in den vereinigten Staaten des nördlichen Amerika's sieht man sie genau gegen Norden, oder doch wenig entfernt von dieser Richtung. Man sieht daselbst auch das Nordlicht in einem weit größern Abstande vom Nordpol, als in Europa.

2) Zu Wardöehuus in Norwegen sieht man von Zeit zu Zeit ein anderes Nordlicht gegen Nordost. Man sieht dasselbe in Rufsland etwas weniger gegen Osten, und in Siberien auf den Küsten des Eismeeres geradezu gegen Norden, nnd ausnehmend stark, weswegen Gmelin sagt, dafs dieses Land das wahre Vaterland des Nordlichtes ist.

3) Cook sah bei einer südlichen Breite von 58° und einer Länge von 83° östlich von Greenwich ein Nordlicht in der Nacht vom 16. zum 17. Februar und in der vom 20. zum 21. bei 59° südlicher Breite, und 92° östlich von Greenwich, sah er noch eines. Der Kapitain Fourneaux sah gleichfalls Nordscheine in der Nacht vom 26. Februar und in einigen andern folgenden Nächten bei 51°22′ südlicher Breite und 115° 32′ östlich von Greenwich. Alle diese Nordscheine hatten die Gestalt eines Kreisbogens und erschienen südöstlich, nämlich gegen den magnetischen Nordpol von Neuholland zu.
4) Molina versichert, daſs man öfters Nordscheine sieht auf den *Chili*schen Inseln, und Don Antonio de Ulloa sagt in einem Brief an Herrn von Mairan, daſs er welche in Feuerlande sah.

Das Resultat aller dieser Beobachtungen ist also, daſs die Nord- und Südlichter von 4 Puncten auszugehen scheinen, unter welchen die 4 magnetischen Pole liegen.

b) Die Bewegungen der Magnetnadel, während der Erscheinung eines Nordlichtes, beweisen gleichfalls eine Verbindung dieses Phänomens mit dem Magnetismus.

c) Dieſs wird noch bestättiget durch die Verminderung der magnetischen Kraft, die der berühmte Humboldt während eines Nordlichtes wahrnahm.

d) In Schweden sieht man die Krone eines vollkommenen Nordlichtes 15° südlich vom Zenith; in Frankreich steigt diese Gröſse auf 20°, das heiſst: sie macht mit der Verticallinie einen

eben so großen Winkel als die Inclinationsnadel mit derselben Linie macht. Nun muſs nach Mairan diese Erscheinung der Krone in einer mit den Strahlen des Nordlichtes parallelen Gesichtslinie sich darstellen. Man sieht also, daſs die Strahlen dieses Lichtes sich nach der magnetischen Richtungslinie, wahrscheinlich in der magnetischen Curve, bewegen. Eine Beobachtung von Wilke dient noch zur Stütze dieser Betrachtung; dieser Gelehrte hat bemerkt, daſs die Ruhe der Magnetnadel gestört wird, wenn die Krone des Nordlichtes ihre Stelle verändert, und daſs die Nadel ihrer Richtung zu folgen scheint.

c) Aristoteles sah ein Nordlicht in Griechenland, wo man gegenwärtig keines mehr sieht; aber zur Zeit dieses Philosophen war der Nordpol der stärksten magnetischen Axe sehr nah am Meridian von Griechenland, dergestalt daſs dessen magnetische Breite gröſser war, als die, welche man gegenwärtig in Frankreich wahrnimmt, wo man indeſs Nordscheine sehen kann.

Nachschreiben des Herausgebers.

Der Idee, welche Hansten in dem so eben mitgetheilten Auszuge seiner wichtigen Abhandlung zuletzt aufstellt, daſs die tägliche Abweichung der Magnetnadel vom unmittelbaren Einflusse der gleichfalls magnetischen Himmelskörper abhänge, scheinen Schüblers Versuche zu entsprechen, welche Bd. 3. Heft 2. dieses Journals mitgetheilt sind und worüber in einem der nächsten Hefte noch mehr vorkommen

soll. Wenigstens geht daraus hervor, dafs die täglichen Variationen in Verbindung stehen mit den electrischen Perioden, die vom Sonnenstande abhängen. Eben so gehört hieher Morichinis Entdeckung der Magnetisirung durch violettes Sonnenlicht, wodurch, wenn sie sich bestätigen sollte, ein sehr wünschenswerther Zusammenhang in unsere physikalischen Kenntnisse gebracht würde *).

Uebrigens erinnert die merkwürdige dem grofsen platonischen Jahr gleiche magnetische Periode an eine kosmische Bedeutung des Magnetismus, worüber ich vor mehrern Jahren meinem verewigten Freunde Ritter, so wie auch der physikalisch medicinischen Gesellschaft zu Erlangen, einige Ideen zur Prüfung vorlegte, auf die ich jedoch, da dieselben noch nicht reif genug sind, in der Beil. zu Bd. 2. Heft 2. dieses Journals nur leise hinzudeuten wagte. Schon Kepler de motibus stellae martis cap. 34. vergleicht die Anziehung der Himmelskörper mit der magnetischen Anziehung, und fügt dann hinzu: perbellum equidem attigi exemplum magnetis et omnino rei conveniens ac parum abest, quin res ipsa dici possit. Nam quid ego de magnete, tamquam de exemplo, cum ipsa tellus magnus quidam sit magnes?

---

*) *Ritter* stellte einmal bei einer Sonnenfinsternifs Versuche mit der Volta'schen Säule an hinsichtlich auf die Perioden der Wirksamkeit, welche er bei derselben wahrzunehmen glaubte. Aus den hier angegebenen Gesichtspuncten hätte man noch mehr Ursache bei Sonnen- und Mondsfinsternissen seine Aufmerksamkeit auf die Variationen der Magnetnadel zu richten.

Wenn man das, was Hansten zu Ende seines Briefes über den Zusammenhang der Nordlichter mit Magnetismus sagt, in Verbindung mit der Idee eines Magnetismus der Himmelskörper betrachtet, so wird es, wie ich schon B. 2. a. a. O. andeutete, wahrscheinlich, daſs die Kometenschweiſe als Nordlichter dieser im hohen Grad magnetischen, und eben daher in ihrer Bahn so sehr excentrischen Weltkörper zu betrachten seyn möchten. Zugleich aber könnte vielleicht der mit Gewalt aus ihnen hervorbrechende magnetische Strom, welcher auf mannigfaltige Weise der umschwingenden Sonnen-Atmosphäre entgegen strebend gedacht werden kann, es erklärlich machen, warum sie nicht, wie die Planeten, nach der Richtung desselben fortgezogen werden, sondern, gleichsam gegen den Strom schwimmend, von allen Seiten hereinkommen. Bekanntlich wurde ja jene alte Hypothese, daſs die Sonne durch ihren Umschwung auf die verwandten von ihr angezogenen kleineren Körper einwirke, sie um sich führend in ihrer Atmosphäre, vorzüglich darum verlassen, weil die Kometen, von allen Seiten hereinkommend, sich nicht in das Gesetz fügen wollten.

Der Leser sieht von selbst, daſs an eine alte Hypothese erinnern, nicht so viel heiſst, als sie geradezu verfechten wollen; und daſs überhaupt diese Bemerkungen keinen andern Zweck haben, als die mathematisch-physische Aufgabe auszusprechen, welche sich bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft von selbst darzubieten scheint, „den Zusammenhang aufzusuchen zwischen den magnetischen und kosmischen Gesetzen", eine Aufgabe zu deren Lösung

die eben mitgetheilten schönen Entdeckungen von Hansten eine gute Anleitung zu geben scheinen.

Uebrigens möchte ich hiebei noch an eine interessante Bemerkung von *Pfaff* erinnern. Aus den Thatsachen, die er in seiner Schrift über den heissen Sommer von 1811 zusammenstellt, scheint mit einiger Wahrscheinlichkeit zu folgen, daſs eine Abwechselung zwischen den Perioden heisser Sommer und den Perioden der Nordlichter stattfindet, welche Pfaff ohngefähr als hundertjährig annehmen zu dürfen glaubt. Man könnte dann sagen, daſs derselbe Magnetismus bald mehr als Licht (in der Periode der Nordscheine) bald mehr als Electricität und Wärme (in der Periode der heiſsen Sommer) gesetzmässig hervortrete; wenigstens scheinen, auſser der von Hansten aufgefundenen groſsen magnetischen Periode, durch die Nordlichter noch andere kleinere angedeutet zu werden, die mit der gesammten Meteorologie in naher Verbindung stehen möchten.

Versuche über die Wirkung des Sonnenlichtes auf den Phosphor.

Von A. VOGEL, in Paris.

Die mehr oder weniger zerstörende Kraft, welche die Sonnenstrahlen auf Metalloxyde, einige mineralische Säuren, und auf die Substanzen des organischen Reichs, äufsern, sind in den letzten Decennien von verschiedenen Naturforschern mit vielem Scharfsinn beobachtet worden.

Wem sind nicht die Arbeiten eines Scheele, Senebier, Berthollet und Göttling bekannt? wer sollte nicht die Schriften unsrer neuern Zeitgenossen, die Werke eines Link, Böckmann, Heinrich, Wollaston, Seebeck u. a. kennen? — Die Nachforschungen dieser Physiker sind zu bekannt, und einige davon auch noch zu neu, als daſs ich sie hier ins Gedächtniſs zurückrufen dürfte.

Hingegen haben die Körper, welche wir nach dem jetzigen Zustande der Wiſsenschaft als einfach oder unzerlegt betrachten, die Aufmerksamkeit der Chemiker nur selten auf sich gezogen. Heinrich hat zwar verschiedene Diamante den Sonnenstrahlen

ausgesetzt, diefs geschah aber nur in der alleinigen Absicht, Phosphorescenz hervorzubringen *), ein Zweck der von dem meinigen sehr verschieden ist.

Die Versuche Brugnatelli's und Böckmann's stehen mit denjenigen, welche ich hier bekannt zu machen die Absicht habe, in einem weit nähern Verhältnisse und ich mufs gestehen, dafs Böckmanns vortreffliche, in Frankreich fast gänzlich unbekannte Schrift, mich veranlafst hat, jene Versuche wieder vorzunehmen und fortzusetzen. Da sich das Werk von Böckmann **) ohne Zweifel in den Händen eines jeden deutschen Chemikers befindet, so halte ich es für überflüssig seine Resultate hier anzuführen.

Um meine Versuche, so viel als möglich, mit Ordnung darzustellen, beschreibe ich die Wirkungen des Sonnenlichtes auf den Phosphor in drei Abschnitten: 1.) Wenn dieser sich in Flüssigkeiten befindet, 2.) Phosphor im Vacuum und 3.) Phosphor in einigen elastischen Flüssigkeiten.

I. *Phosphor in Flüssigkeiten den Sonnenstrahlen ausgesetzt.*

Destillirtes Wasser. — In ein destillirtes Wasser, welches eine Zeit lang dem Siedepunkt ausgesetzt gewesen und wieder erkaltet war, brachte ich einige Stangen Phosphor. Die Flasche, mit diesem Wasser völlig angefüllt und wohl verschlossen, wurde alsdann der Sonne ausgesetzt. Nach Verlauf von eini-

*) S. Heinrich: Phosphorescenz der Körper. p. 25.

**) S. Böckmann: Versuche übe das Verhalten des Phosphors in verschiedenen Gasarten, Erlangen. 1800.

gen Minuten wurde die weiſse Oberfläche des Phosphors dunkler und in einer Stunde ganz roth — Das abgegossene Wasser enthielt keine phosphorige Säure, röthete keineswegs die blaue Lackmustinktur, es wurde etwas bräunlich von einer Auflösung des salpetersauren Silbers.

Der weiſse im warmen Wasser geschmolzene und in einer Flasche verschlossene Phosphor wurde beim Zutritt der Sonne bis zum völligen Erkalten des Wassers geschüttelt; es blieb ein rothes Pulver zurück, während eine ähnliche Menge geschmolzener Phosphor, am Tageslichte geschüttelt, ein weiſses Pulver zurücklieſs.

Um mich zu überzeugen, ob das mehr oder weniger gefärbte Licht des Feuers auf dieselbe Art wie die Sonne wirke, lieſs ich den Phosphor in einem mit Wasser angefüllten Kolben über Kohlenfeuer kochen, aber er wurde durch dieses Licht nicht roth, sondern blieb eben so weiſs wie derjenige, welchen ich in mit Kohlenpulver geschwärztem Sande kochen lieſs. — Die blaue Flamme des brennenden Schwefels, welche ich anwandte, brachte auch keine der Sonne ähnliche Wirkung hervor.

Ich bauete einige Hoffnung auf die weiſse Flamme, und dieſs um so mehr, da Seebeck versichert, daſs es ihm gelungen sey, durch Hülfe derselben, ein Gemisch von Wasserstoffgas und Halogengas in einer gewissen Entfernung zu entzünden. Ich erleuchtete daher den im Wasser befindlichen Phosphor mit der Flamme des Indianischen Weiſsfeuers, ohne ihm indeſs eine rothe Farbe mittheilen zu können.

Phosphor und Alkohol. Ein Phosphor-Cylinder wurde in eine mit absolutem Alkohol angefüllte Flasche gebracht, und alsdann gut verschlossen den Sonnenstrahlen ausgesetzt. — Nach kurzer Zeit fing der Phosphor an roth zu werden und der Alcohol trübte sich durch eine Menge kleiner Flocken. Ein Streife Lackmuspapier, welchen man in diesen Alcohol taucht, verändert seine Farbe nicht; wenn man das Papier aber eine Zeit lang in Alcohol läſst, so wird es an der Oberfläche roth, weil sich alsdann durch den Zutritt der Luft phosphorige Säure bildet.

Der mit Phosphor geschwängerte Alcohol wird durch Kalkwasser getrübt, dieser Niederschlag ist aber kein phosphorigsaurer Kalk, sondern reiner im Alcohol auflöslicher Phosphor. Destillirtes Wasser bringt einen ähnlichen Niederschlag hervor. Der Alcohol wird sehr milchig und es entweichen viele leuchtende Dämpfe.

Phosphoräther. Eine mit Aether angefüllte Flasche, welche ein Stück Phosphor enthielt und von den Sonnenstrahlen beschienen wurde, füllte sich bald mit rothen Flocken an. Der nicht aufgelöste Phosphor war sehr roth geworden und der Aether enthielt, so wie in den vorigen Fällen, nur Phosphor und keine phosphorige Säure.

Dieselben Phänomene zeigten sich ebenfalls mit dem Phosphor im Olivenöl, im Terpentinöl, im rectificirten Steinöl. Der Phosphor wird roth, löst sich zum Theil auf, ohne eine Säure zu bilden. Brugnatelli *) hat auch das Rothwerden des Phosphors in

*) Auch *Seebeck* hat die Bildung des rothen Phosphoroxyds unter dem Einflusse des Sonnenlichtes bemerkt, wobei er

diesen 5 Flüssigkeiten bemerkt. S. Giornale di fisica 1812. P. II. p. 144.

Phosphor im flüchtigen Kohlenschwefel. (Schwefel-Alkohol von Lampadius). Wenn man Phosphor in diese Flüssigkeit bringt, so löset er sich auf und verschwindet mit der gröfsten Schnelligkeit *). Diese Flüssigkeit macht von allen denjenigen, welche wir bis jetzt gesehen haben, eine sonderbare Ausnahme. Mit Phosphor übersättigt, und alsdann den Sonnenstrahlen ausgesetzt, nimmt dieser durchaus keine rothe Farbe an. Ich vermuthete Anfangs, der Mangel an Sauerstoff in dieser Flüssigkeit möge Ursache seyn, warum der Phosphor nicht die eben bemerkten Veränderungen durch die Sonne erleide, aber ich überzeugte mich bald, dafs die Gegenwart des Schwefels den Phosphor verhindern könne, an der Sonne roth zu werden. — Um hierin zu einiger Gewifsheit zu gelangen, vereinigte ich Phosphor und Schwefel mit einander und diefs in einem solchen Verhältnisse, dafs der Phosphor vorherrschete.

Diese mehr oder weniger flüssige Verbindung, im destillirten Wasser den Sonnenstrahlen ausgesetzt, verändert ihre gelbe Farbe nicht, sie wird auch dann

---

zugleich den nachher von dem H. V. herausgehobenen Unterschied der violetten und rothen Beleuchtung wahrnahm. Er hatte die Güte mir schon vor zwei Jahren diese interessante Erfahrung freundschaftlich mitzutheilen. *d. H.*

*) Nach Trommsdorff kann ein Theil dieser Flüssigkeit 8 Theile Phosphor auflösen, ohne dadurch einen concreten Zustand anzunehmen. S. Annal de Chim. T 67. p. 214. *V.*

nicht einmal roth, wenn man sie in der freien Luft ohne Wasser auf einer Platina-Schale der Sonne ausstellt.

Dieser Phosphor-Schwefel unter Wasser verursacht durch Hülfe der Sonnenstrahlen eine fast unaufhörliche Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welches mehrere Wochen hindurch fortdauert und nur dann aufhört, wenn die Verbindung ihre Flüssigkeit verliert und anfangt zur Festigkeit überzugehen. Nun fühlt sie sich hart und brüchig an und wird alsdann durch die Sonnenstrahlen roth. Dieser Rückstand enthielt fast lauter Phosphor und nur sehr wenig Schwefel. — Aus diesem Phänomenen glaube ich schließen zu dürfen, daſs sich der Schwefel den Wirkungen der Sonnenstrahlen widersetzt, daſs, wenn er gröſstentheils verschwunden und zur Bildung des Schwefelwasserstoffgases gedient hat, der Phosphor alsdann fast rein zurück bleibt und folglich seine Eigenschaft an der Sonne roth zu werden wieder erhält.

Phosphor und flüssiges Ammonium. Der Phosphor, im flüssigen Ammoniak den Sonnenstrahlen ausgesetzt, verhält sich ganz anders, als wir ihn in den vorhergehenden Flüssigkeiten beobachtet haben. Anstatt roth zu werden, bedeckt er sich mit einer grauschwarzen Kruste; er wird zwar auch grauschwarz im flüssigen Ammonium, welches im Dunkeln aufbewahrt wird, aber dieſs ist weniger auffallend und es erfordert auch einen viel längeren Zeitraum. Ich glaubte, daſs der Phosphor einen Theil Ammonium zersetzen und daſs sich folglich Wasserstoffgas oder Stickstoffgas entwickeln müſste, (in der Voraussetzung, daſs das Ammonium wirklich

diese beiden Stoffe enthalte). Daher brachte ich weifsen reinen Phosphor in eine kleine Flasche, welche mit flüssigem Ammonium angefüllt war und stellte die mit einer krummen Röhre versehene Flasche den Sonnenstrahlen aus. Nach Verlanf von einigen Stunden wurde der Phosphor schwarzbraun, ohne dafs auch nur eine einzige Gasblase zu bemerken war. Weiter unten, beim Artikel Ammoniakgas, wird die von Phosphor erlittene Veränderung näher beschrieben werden.

II. *Phosphor im leeren Raum.*

Das Guerikische *Vacuum*. In einen mit Hahn und Schraube versehenen Recipienten wurde ein Stück Phosphor getragen und die Luft durch Hülfe der Luftpumpe ausgezogen. Dieser wurde alsdann den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Nach Verlauf einer Stunde war der Phosphor eben so roth geworden, als derjenige, welcher in einer mit Luft angefüllten Glocke von der Sonne beschienen wurde. — In eine 4 Zoll lange, an einem Ende hermetisch verschlossene, Glasröhre wurde ein Phosphor-Cylinder gebracht; ich liefs denselben schmelzen, indem ich die Röhre in warmes Wasser tauchte, um einige an den Wänden der Röhre befindliche Luftblasen zu vertreiben. So wie die Luftblasen entwichen, und der flüssige Phosphor beinahe die ganze Röhre anfüllte, tauchte ich sie in sehr kaltes Wasser. Der flüssige Phosphor erstarrt plötzlich mit einem schwachen Geräusch und seine sphärische Oberfläche nimmt die Gestalt einer etwas concaven Fläche an. Ich bedeckte den so erkalteten Phosphor mit etwas Quecksilber um allen Zutritt der Luft zu verhindern. Dieser sehr weifse

und durchsichtige den Sonnenstrahlen ausgesetzte Phosphor wurde roth und zwar in sehr kurzer Zeit. Eine andere auf eben diese Weise mit Phosphor angefüllte Röhre, welche ich mit einigen Streifen schwarzen Papiers umhüllt hatte, wurde nur auf den Stellen roth, wo das Papier ihn nicht bedeckte.

— In eine mit Quecksilber ganz angefüllte Glocke, welche mit Quecksilber gesperrt war, brachte ich einen Phosphor-Cylinder, welcher, vermöge seiner geringen specifischen Schwere, bald den obern Theil der Glocke erreichte; dort gröſstentheils mit Quecksilber umgeben, wurde nur eine Seite an der Wand der Glocke sichtbar, und konnte daher von den Sonnenstrahlen getroffen werden. Diese der Sonne ausgestellte Seite wurde roth, während der von Quecksilber bedeckte Phosphor völlig weiſs blieb.

Torricellische Leere. Ich lieſs reines Quecksilber eine Zeit lang kochen, um etwaige Luftblasen und Wasser zu verflüchtigen, nachdem solches erkaltet brachte ich es in eine 30 Zoll lange Glasröhre, in deren Mitte ich einen feinen Eisendraht gesenkt hatte. Da die Röhre völlig mit Quecksilber angefüllt war, zog ich den Eisendraht zurück, kehrte alsdann die Röhre um und brachte in selbige ein Stück reinen und sehr trocknen Phosphor. Nachdem der Apparat einige Minuten der Sonne ausgestellt gewesen war, wurde der Phosphor gelb und bald darauf roth. Der leere Raum hatte sich indeſs keineswegs verändert, denn durch eine schiefe Richtung der Röhre neigte sich das Quecksilber bis ans obere Ende und umgab den Phosphor. — Wenn die Röhre recht trocken ist, so bildet sich um den Phosphor herum eine Menge gelbbrauner glanzender

Platten in Gestalt des Avanturins, die sich gegen die Wände der Röhre anlegen und nach einigen Tagen beim Einflufs der Sonne rothbraun werden. Es tritt ein Zeitpunct ein, wo der ganze leere Raum auf den Wänden der Röhre mit glänzenden Platten und Sternchen bedeckt ist. — Nachdem der Phosphor 6 Tage in der Torricellischen Leere gestanden, während welcher Zeit die Quecksilbersäule keine andere Veränderung, als die, welche vom Druck der Luft herrührt, erlitt (wovon ich mich durch ein dem Apparat zur Seite gestelltes comparatives Barometer überzeugte) liefs ich blaue Lakmustinktur in die Röhre streichen, welche aber nicht geröthet wurde.

Die rothen im leeren Raum gebildeten Blättchen bedurften einer weit stärkern Hitze um zu schmelzen und zu brennen, als der Phosphor selbst; sie brannten nur schwach mit einer gelben Flamme, welche aufhörte, sobald man die Hitze verminderte.

III. *Phosphor und einige elastische Flüssigkeiten.*

Böckmann hat schon die Wirkungen einiger Gasarten auf den in sie gebrachten Phosphor untersucht. Dieser vortreffliche Physiker ist nicht der Meinung, dafs der Phosphor, obgleich durch die von der Sonne hervorgebrachte erhöhete Temperatur in den Gasarten aufgelöset, sich durch ein Erkalten niederschlage und sich alsdann sehr fein auf die Wände des Gefäfses anlege. Er ist vielmehr geneigt diese Phänomene einer Anziehung des Lichtes zuzuschreiben.

Es ist aufser Zweifel, dafs der Phosphor, durch die Sonnenstrahlen unterstützt, sich fast in allen Gas-

arten auflösen kann. Die Meinung Göttling's würde ohne Einschränkung anzunehmen seyn, wenn nur nicht dieselben Phanomene im Torricellischen leeren Raume Statt hätten.

Ich habe die Versuche Böckmanns wiederholt, und da ich fast die nämlichen Resultate erhalten, so begnüge ich mich hier einige von Böckmann nicht beobachtete Phänomene zu beschreiben.

Phosphor im Stickstoffgas und im Wasserstoffgas. In zwei Flaschen von gleichem Durchmesser, die eine mit Wasserstoffgas und die andre mit Stickstoffgas angefüllt, wurde an der Spitze einer Glasnadel, ein Stück Phosphor befestiget und selbige der Sonne ausgesetzt. Die Temperatur im Monat August 1812 war an der Sonne 27 bis 30° R. Nach einigen Minuten fing der Phosphor, welcher sich im Stickstoffgas befand, an zu schmelzen und floſs gänzlich der Länge nach an der Röhre hinunter, während der Phosphor in der mit Wasserstoffgas angefüllten Flasche seine Flüssigkeit nicht verlor. Diesen Versuch habe ich oft wiederholt mit gleichen Quantitäten Gasarten und bei derselben Temperatur; das Stickstoffgas ersetzte ich zu wiederholten Malen durch eine Flasche asmosphärischer Luft, und stets bemerkte ich, daſs der Phosphor im Stickstoffgas, so wie in atmospharischer Luft, geschmolzen war, ohne in Wasserstoffgas flieſsend zu werden.

Die so behandelten Gasarten enthielten Phosphor aufgelöst; denn wenn ich sie im Dunkeln mit Sauerstoffgas vermengte, entstand ein sehr helles Licht. Was die Auflösung des Phosphors in Wasserstoffgas betrifft, so kann man sich schon durch das blose Verbrennen davon überzeugen, welches

sehr lebhaft ist, und wobei sich etwas Phosphorsäure bildet.

Ich weiſs nicht, ob man das schnelle Schmelzen des Phosphors der auflösenden Kraft des Stickstoffgases zuschreiben darf; ich zweifle daran, denn das Wasserstoffgas besitzt diese Kraft in einem noch höhern Grade. — Auf den Wänden dieser beiden Flaschen legte sich nach einiger Zeit beim Einflusse der Sonne ein rothes Pulver an. Eine durchaus diesem ähnliche Substanz bildete sich, wenn der Phosphor an der Sonne in Kohlenwasserstoffgas und im kohlensauren Gas aufbewahrt wurde.

Arsenikwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas. In diesen beiden Gasarten bildet der Phosphor mit Hülfe der Sonnenstrahlen eine dunkelrothe Substanz, welche im ersten Fall aus Arsenik und Phosphor und im letztern aus Schwefel und Phosphor besteht.

Phosphorwasserstoffgas. Das frisch bereitete reine Phosphorwasserstoffgas wurde den Sonnenstrahlen ausgesetzt; nach einigen Tagen legte sich auf den Wänden der Flasche ein roth-gelbes Pulver an *). Durch dieses Ausstellen an die Sonne wird das Gas auf einen geringern Gehalt von Phosphor zurückgeführt. Die Zersetzung ist aber nicht vollkommen, und es gelang mir nie allen Phosphor durch die Sonnenstrahlen abzuscheiden. In diesem Zustande entzündet sich das Gas nicht mehr durch

*) Diese rothe Masse bildet sich schneller und in groſser Menge, wenn man so wie Böckmann ein Stück Phosphor in das Gas bringt. F.

den blosen Zutritt der Luft, brennt aber mit einer lebhaften Explosion, so bald man es mit Halogengas in Berührung bringt.

Die Bildung des rothen Pulvers durch Bestrahlung des Phosphor-Wasserstoffgases mufs zu zwei Vermuthungen Anlafs geben, welche nicht mit einander bestehen können.

Wenn man sich erinnert, dafs nach Thenard die rothe Substanz des verbrannten Phosphors eine Phosphorkohle seyn soll, und nicht ein auf der höchsten Stufe sich befindendes Oxyd, wie man bisher angenommen hatte, so könnte man hieraus folgern, dafs das Phosphorwasserstoffgas entweder Kohle gebunden hält, oder dafs die rothe Materie keine Phosphorkohle sey.

Um mich von der Gegenwart der Kohle im Phosphorwasserstoffgas zu überzeugen, untersuchte ich die Producte seiner Verbrennung. In dieser Absicht liefs ich die Gasblasen in eine grofse mit Luft angefüllte Glocke streichen, welche durch Barytwasser gesperrt war. Nach dem Verbrennen des Gases fand ich nur phosphorsauren Baryt und keine Spur von kohlensaurem Baryt. Der Niederschlag löste sich ruhig in Salzsäure auf, ohne einen Rückstand von Kohle oder von rother Materie zu hinterlassen.

Aus diesem Versuche glaube ich schliefsen zu können, dafs sich im Phosphorwasserstoffgas keine Kohle befindet. Was das rothe Pulver betrifft, welches sich aus diesem Gase durch Bestrahlung anlegt, so werde ich mich hierüber beim Verbrennen des Phosphors weiter verbreiten.

Phosphor und Ammoniakgas. Wenn man Phosphor in Ammoniakgas im Dunkeln aufbewahrt, so wird ersterer nach einem langen Zeitraume schwarz. Diese Farbenveränderung findet mit der gröfsten Schnelligkeit Statt, wenn man die Glocke den Sonnenstrahlen aussetzt, und alsdann werden auch die Wände der Flaschen mit einem schwarzen Pulver belegt. (*Böckmann*)

In der Ungewifsheit, ob der Phosphor sich mit dem Ammoniak vereinigt, oder ob er dieses Gas zersetzt; glaubte ich folgenden Versuch anstellen zu müssen. Eine Porzellanröhre wurde etwas geneigt in einen Reverberirofen gelegt und bis zum Rothglühen erhitzt; am Ende derselben war eine gekrümmte Röhre angebracht, welche ins Wasser tauchte. Das entgegengesetzte etwas erhöhete Ende enthielt einige Stücke Phosphor und hiemit correspondirte noch eine irdene Retorte, welche ein Gemenge von salzsaurem Ammonium und lebendigem Kalk enthielt. Sobald die Porzellanröhre glühend war, erwärmte ich die Retorte und den Phosphor um ihn in Flufs zu bringen, so dafs der geflossene Phosphor, so wie das Ammoniakgas, zu gleicher Zeit in den glühenden Theil der Röhre ankamen. An dem kalten entgegengesetzten Ende der Röhre hatte sich zwar etwas braunschwarzer Phosphor angelegt, demjenigen sehr ähnlich, welcher im Ammoniakgas durch Sonnenstrahlen schwarz geworden. — Da aber der Zutritt der Luft fast unvermeidlich ist, und daher eine Menge Phosphor verbrennt, so stellte ich den Versuch auf folgende Art an. — In einen Glascylinder brachte ich Phosphor mit ein wenig heifsem Wasser. Vom Cylinder ging eine gekrümmte Glas-

röhre unter eine mit Wasser angefüllte Glocke. Ich liefs einen Strom Ammoniakgas in den geflossenen Phosphor streichen. So wie das Gas mit dem flüssigen Phosphor in Berührung kam, so entwickelten sich einige Blasen von Phosphorwasserstoffgas, welche sich an der Luft entzündeten. Es war auch etwas Stickstoffgas übergegangen, welches ich indessen nicht von der Zersetzung des Ammoniaks herleite, sondern von der Zerlegung eines kleinen Antheils Luft des Cylinders, deren Sauerstoff durch den Phosphor absorbirt war; denn durch die Gewalt der Entwickelung des Gases wird der Phosphor oft an die Oberfläche hingerissen. — Der im Cylinder zurückbleibende Phosphor war etwas braunschwarz geworden.

Wenn man unter eine mit Ammoniakgas angefüllte Glasglocke ganz dunne und breite Scheiben Phosphor bringt und selbige, durch Quecksilber gesperrt, den Sonnenstrahlen ausstellt, so wird der Phosphor in einigen Minuten schwarz. Es bildet sich ein leerer Raum in der Glocke, das Quecksilber steigt nach und nach in die Höhe, der Rückstand ist nicht Stickstoffgas, sondern reines Ammoniakgas. Durch neue, trockne in die Glocke gebrachte, Scheiben Phosphor kann man das Ammoniakgas gänzlich absorbiren. Der auf diese Weise geschwärzte Phosphor scheint eine Verbindung mit Ammoniak, oder ein Ammoniakphosphor zu seyn. Ich behalte mir aber vor, diese Phänomene in einer zweiten Abhandlung näher zu beschreiben.

Phosphor im prismatischen Farbenbilde und in gefärbten Gläsern. Ich brachte ein Stück Phosphor in den violetten Strahl des prismatischen Spectrums

und ein andres in den rothen Strahl. Obgleich die Wirkung nur langsam war, so konnte man den Unterschied doch sehr leicht bemerken. Der vom violetten Strahl beschienene Phosphor hatte weit schneller eine röthliche Farbe angenommen, als derjenige im rothen Strahl. — Ferner stellte ich Phosphor in Gefäßen vom violetten, vom rothen und vom gelben Glase den Sonnenstrahlen aus. Der Phosphor im violetten Glase wurde nach einer Viertelstunde roth, während der im rothen Glase befindliche Phosphor noch nicht verändert war. Man weiß indeß seit langer Zeit, daß der rothe Strahl das Thermometer mehr afficirt, als der violette *). Das gelbe Glas verhielt sich beinahe eben so wie das weiße, das heißt, der Phosphor wurde in demselben zu gleicher Zeit roth.

Enthält der Phosphor Kohle? Proüst hat dargethan, daß die Verbindung dieser beiden Körper unter gewissen Umständen möglich sey und er betrachtet die rothe beim Durchseihen des Phosphors zurückbleibende Masse als eine Phosphorkohle. Berthollet sheint die Meinung zu hegen, daß der unreine Phosphor Kohle enthält, denn er sagt im 2ten Bande seiner Statique chimique, daß, indem er zweimal Phosphor destillirt, ein schwarzes Pulver in der Retorte zurückgeblieben sey, welches sich bei der zweiten Operation in weit geringerer Menge gezeigt habe. Juch will sich überzeugt haben, daß der nicht ganz weiße Phosphor immer durch Kohle verunrei-

*) S. Sennebier Memoires physico-chimiques sur l'influence de la lumière solaire tom. 2. p. 72, und tom. 3. p. 197.
F.

nigt sey, denn er versichert, ihm alle Kohle entzo gen und ihn weiſs und wasserhell durch die Behand lung mit oxydirter Salzsäure gemacht zu haben Heller, Pelletier, Brugnatelli und noch einige andr Chemiker behaupten, daſs die Kohle einen Bestand theil des Phosphors ausmache. Wenn Steinache sagt, daſs der Phosphor, in einem silbernen Löffe verbrannt, viel schwarzes Kohlenpulver hinterlasse so muſs man hiebei nicht ausser Acht lassen, daſ ein groſser Theil dieses schwarzen Pulvers Phos phorsilber ist.

Ganz kürzlich kündigte Thenard in den Resul taten seiner Versuche an, daſs der möglichst rein und oft destillirte Phosphor stets Kohle enthalte und daſs das sogenannte rothe Oxyd nichts weiter als eine Verbindung des Phosphors mit Kohle sey *) Er sagt ferner daſs sich durch das *schnelle* Verbren nen des Phosphors in Luft, oder in Sauerstoffgas kein kohlensaures Gas bilde, daſs der rothe Rück stand Phosphorkohle sey und daſs man durch ei *langsames* Verbrennen phosphorige Säure und koh lensaures Gas erhalte.

Um mir diese rothe Materie, welche Hr. The nard Phosphorkohle nennt, in beträchtlicher Meng zu verschaffen, verbrannte ich viele kleine Stück Phosphor **) auf einem Porzellanteller und bracht

*) S. dieses Journal der Chemie, Bd. 4. p. 212.

**) Wenn die Stücke zu groſs sind, so umgiebt die sich bil dende Säure den Phosphor und verhindert seine gänzlich Verbrennung, und alsdann würde das gewaschene Pulve ein Gemeng von rother Substanz und reinem Phosphor dar

alsdann denselben in warmes Wasser um die gebildete Säure aufzulösen. Ich erhielt ebenfalls die rothe Substanz in ziemlicher Quantität, indem ich einen Strom Sauerstoffgas in flüssigen durch heifses Wasser bedeckten Phosphor streichen liefs.

Dieser hinreichend gewaschene und getrocknete Rückstand stellt ein braunrothes Pulver dar. Es fliefst nicht wie der Phosphor bei einer Temperatur von 32°, sondern erfordert um zu fliefsen eine die des kochenden Wassers bei weitem übersteigende Temperatur. Es leuchtet nicht im Dunkeln an der Luft und entzündet sich nicht bei einer Temperatur, welche der des kochenden Wassers nachsteht.

Wenn man dieses rothe Oxyd in einem Platinschälchen erhitzt, so brennt es langsam mit einer gelben Flamme und hört auf zu brennen, so bald man das Gefäfs vom Feuer entfernt.

Seine specifische Schwere ist geringer, als die des Phosphors; man kann sich hievon sehr leicht überzeugen, wenn man rothen Phosphor in einer Glasröhre durch warmes Wasser im Flufs erhält; denn nach einiger Zeit steigt das rothe Pulver in die Höhe und schwimmt auf der Oberfläche. — Dieses rothe Pulver löset sich keineswegs im flüssigen Kohlenschwefel von Lampadius auf, welches doch mit dem Phosphor, wie wir oben gesehen haben, auf eine so ausgezeichnete Art Statt hat. — Um seine Natur zu erforschen, brachte ich es in eine Tubulatretorte, welche mit einem zum Theil mit Kalkwasser angefüllten Tubulatkolben in Verbindung

---

stellen. Unreiner Phosphor läfst in diesem Fall etwas schwarze Kohle zurück. *V.*

stand. Dieser Kolben correspondirte durch eine gebogene Röhre mit einer Flasche die Kalkwasser enthielt.

Nachdem der Apparat gut verkittet war, goſs ich durch eine Trichter-Röhre schwache Salpetersäure in die Retorte und erhitzte die Flüssigkeit bis zum Kochen. Nach Verlauf von einigen Minuten war das rothe Pulver gänzlich verschwunden. Es entwickelte sich nur Salpetergas und das Kalkwasser hatte sich keineswegs getrübt, obgleich es noch sehr alkalisch war. — Da ich mich zu täuschen fürchtete, wiederholte ich diesen Versuch noch sehr oft, indem ich die Flasche entweder mit einer Mischung von Kalkwasser und Ammoniak, oder mit Barytwasser anfüllte, es bildete sich in keinem der Versuche auch nur eine Spur von kohlensaurem Kalk oder von kohlensaurem Baryt.

Alles was bisher von der rothen Materie, welche ein Resultat der schnellen Verbrennung des Phosphors an der Luft, oder in Sauerstoffgas ist, gesagt worden, findet pünktlich seine Anwendung auf das rothe Pulver, welches sich in den verschiedenen der Sonne mit Phosphor ausgestellten Gasarten bildet. Die rothe Materie, welche im Stickstoffgas, im Wasserstoffgas, im Vacuum der Torricellischen Röhre, im Phosphorwasserstoffgas u. s. w. erzeugt war, verhielt sich auf die nämliche Weise, d. h. es bildet sich durch Hülfe der Salpetersäure keine Kohlensäure und es bleibt kein schwarzes Kohlenpulver zurück.

Wenn der Phosphor wirklich Kohle enthielte, so würde es auffallend seyn, daſs man durch Hülfe der

Salpetersäure nicht etwas kohlensaures Gas, oder abgeschiedene Kohle erhalten sollte.

Obgleich die Chemiker schon seit langer Zeit auf diese Art Phosphorsäure bereiteten, so glaubte ich doch folgenden Versuch mit aller Vorsicht anstellen zu müssen. — In einer mit einem Glasstöpfel versehenen Tubulat-Retorte wurde verdünnte Salpetersäure ins Kochen gebracht und der Phosphor stückweise hineingetragen. An der Retorte war ein Ballon und eine mit Kalkwasser gefüllte Flasche angebracht. Es entwickelte sich nur Salpetergas, aber keine Kohlensäure. Als die Salpetersäure in der Retorte sehr concentrirt wurde, entstand eine schwache Trübung im Kalkwasser und es bildete sich ein wenig phosphorigsaurer Kalk, weil durch die Gewalt der Entwickelung des Gases und durch das starke Aufbrausen ein wenig Phosphor mit hinübergerissen und durch die in den Gefäfsen befindliche Luft gesäuert wurde. Dafs etwas Phosphor verflüchtigt und wohl auch von Salpetergas aufgelöst mit übergeht, wurde mir dadurch zur Gewifsheit, dafs sich in einer mit salpetersaurem Silber angefüllte Flasche ein schwarzer Niederschlag bildete, und in diesem Fall entstand in der folgenden Flasche, welche Kalkwasser enthielt, keine Trübung mehr.

Ich wünschte sehr etwas Phosphor ohne Hülfe der Kohle zu bereiten. Zu dem Ende brachte ich reine verglafste Phosphorsäure in eine Porzellanröhre welche in einen Reverberirofen geglüht wurde. An der einen Seite war eine gekrümmte Röhre, welche unter eine Glocke mit Wasser ging und an der andern ein Apparat angebracht, um Wasserstoffgas zu

schwach; ich werde daher diese Phänomene näher untersuchen, sobald die heitern Sommertage wieder eintreten werden.

Langsames Verbrennen des Phosphors. Thenard behauptet, daſs beim langsamen Verbrennen des Phosphors sich immer ein Theil kohlensaures Gas bilde und daſs aus diesem Grunde nur 0,18 bis 0,19 Luft absorbirt werden. Ich brachte ein Stück weiſsen Phosphor an einer Glasnadel befestiget in einen graduirten Cylinder, welcher 100 Theile Luft enthielt; nach einigen Tagen hatte der Phosphor 0,21 Luft absorbirt und das Wasser war in die Röhre gestiegen. Brugnatelli hat dasselbe Resultat erhalten. Eine breite dünne Scheibe Phosphor wurde in eine Flasche gebracht, welche 3 Quartier (Litres) mit Kalkwasser gewaschener Luft enthielt. Das langsame Verbrennen des Phosphors, bei einer Temperatur von 15 bis 20° R. dauerte wenigstens 6 Tage, alsdann waren keine weiſsen Dämpfe und kein Leuchten mehr im Dunkeln zu bemerken. In einer groſsen Anzahl Flaschen wurde das langsame Verbrennen des Phosphors auf eben angeführte Art wiederholt, ohne jedoch gewaschene Luft anzuwenden, welches ich für überflüssig hielt; ich lieſs alsdann die gebildete Säure durch ein Uebermaaſs von Kalkwasser absorbiren. Die Niederschläge aus den verschiedenen Flaschen vereinigt, wurden in eine Tubulatretorte gebracht, welche durch eine gekrümmte Röhre mit Kalkwasser in Verbindung stand. Als Salpetersäure in die Retorte gegossen wurde, lösete sich der Niederschlag ruhig und ohne Aufbrausen auf; ich erwärmte alsdann die Flüssigkeit bis zum Kochen, und dennoch wurde das Kalkwasser keinesweges ge-

rübt. Es war inzwischen zu befürchten, daſs die Kohlensäure beim langsamen Verbrennen des Phosphors sich nur dann erst bilden möchte, wenn dieser gänzlich verzehrt ist. In dieser Absicht bediente ich mich der Ueberbleibsel von Phosphor, welche schon gröſstentheils in den Flaschen verzehrt waren. Diese kleinen Stücke waren endlich ganz verschwunden, ohne daſs sich eine Spur von Kohlensäure gebildet hatte.

Anstatt des Kalk- oder Baryt-Wassers bediente ich mich auch des Ammoniums, um die gebildete Säure nach dem langsamen Verbrennen des Phosphors zu sättigen. Diese Flüssigkeit wurde alsdann durch salzsauren Kalk zersetzt. Schon durch das blose Anschauen würde man gewissermassen die beiden Niederschläge von einander unterscheiden können: der kohlensaure Kalk fällt ziemlich schnell zu Boden, während der phosphorsaure Kalk sich sehr langsam in Flocken niederlegt, welche oft mehrere Tage in der Flüssigkeit herumschwimmen.

Wenn der Kohlengehalt im reinen Phosphor sich bestätiget hätte, so würden dadurch neue Zweifel über die Zersetzung der Kohlensäure in den kohlensauren Salzen entstanden seyn; denn man könnte die schwarze kohlige Materie zum Theil dem Phosphor zuschreiben.

Folgerungen.

Aus den hier angeführten Versuchen scheint Folgendes hervorzugehen:

1) Phosphor im luftleeren Wasser, so wie in einigen andern durchsichtigen Flüssigkeiten, der Sonne ausgestellt, wird roth ohne in eine schwache

Säure überzugehen. Die blaue Flamme des brennenden Schwefels und die weifse Flamme des indianischen Weifsfeuers bringen nicht dieselbe Wirkung auf ihn hervor.

2) Im flüchtigen Schwefelalkohol wird er nicht roth, wovon die Ursache der Gegenwart des Schwefels zuzuschreiben ist. — Phosphorschwefel im Wasser der Sonne ausgestellt, wird nur dann erst roth, wenn der gröfste Theil des Schwefels durch die Zersetzung des Wassers verschwunden ist.

3) Im flüssigen Ammonium wird der Phosphor schwarz.

4) Im Vacuum wird er roth; in der torricellischen Leere legt er sich in glänzenden rothen Flächen an die Wände der Röhre.

5) Im Wasserstoffgas und im Stickstoffgas wird der Phosphor schnell roth und die Flaschen füllen sich mit rothen sternförmigen Krystallen an. Bei einer gleichen Temperatur an der Sonne schmelzt er viel schneller im Stickstoffgas, als im Wasserstoffgas. Das Röthen des Phosphors findet ebenfalls Statt im Kohlenwasserstoffgas, im kohlensauren Gas, im Arsenikwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas.

6) Das reine Phosphorwasserstoffgas wird roth an der Sonne; dieser rothe Niederschlag enthält keine Kohle.

7) Das Ammoniakgas, welches man durch fliefsenden Phosphor streichen läfst, ertheilt ihm eine dunkle Farbe und es entwickelt sich etwas Phosphorwasserstoffgas. Der Phosphor, unter eine mit Ammoniakgas gefüllte Glocke gebracht und

den Sonnenstrahlen ausgesetzt, wird schwarz, verbindet sich mit Ammoniak und ist im Stande dieses Gas völlig zu absorbiren.

8) Das rothe Pulver (Oxyd) bildet sich weit schneller im violetten Strahl des prismatischen Farbenbildes, als im rothen, weit schneller unter violetten, als unter rothen Gläsern.

9) Der weifse durchsichtige mehrmals destillirte Phosphor enthält keine Kohle. Das rothe Pulver, welches sich in den verschiedenen der Sonne ausgestellten Gasarten bildet, oder nach dem schnellen Verbrennen des Phosphors zurückbleibt, ist nicht, wie Thenard es behauptet, eine Phosphorkohle, sondern ein rothes Oxyd.

10) Endlich durch das langsame Verbrennen des 4 mal destillirten Phosphors bildet sich keine Kohlensäure.

Nachschreiben des Herausgebers.

Je interessanter in wissenschaftlicher Hinsicht die vorhergehenden Untersuchungen über Lichtwirkung auf Phosphor sind, desto angenehmer wird es den Lesern seyn eine genauere Erzählung auch jener, in der Note S. 98. erwähnten, ähnlichen Versuche Dr. Seebecks über denselben Gegenstand zu lesen. Hier ist dieselbe:

„Ich liefs gereinigten Phosphor in einer mit Wasser umgebenen und mit einem weifsen Glase bedeckten Schale im Sonnen- und auch im blosen Tageslichte zerfliefsen; es blieb jederzeit ein beträchtlicher rother Rückstand, welcher nicht zerflofs, sondern je länger er dem Lichte ausgesetzt war, immer

dunkler, ja fast schwarz wurde. Eine andere Portion von demselben Phosphor liefs ich im Dunkeln zerfliefsen, und es blieb nicht der mindeste Rückstand; der ganze Phosphor wurde in phosphorige Säure verwandelt. Der Phosphor lag in einer Glasschale und war in einer Serpentinsteinbüchse, worin sich Wasser befand, und noch überdem in einer Blechschachtel eingeschlossen. — Ich bemerkte auch, dafs sich der Phosphor im Dunkeln, unter übrigens gleichen Umständen in kürzerer Zeit säuerte, als an einem hellen Orte. — Eine dritte Portion von diesem Phosphor wurde unter einer gelbrothen Glasglocke und eine vierte Portion unter einer dunkelblauen Glasglocke dem Sonnen- und Tageslichte mehrere Wochen hindurch ausgesetzt. Der Phosphor unter dem rothen Glase zerflofs vollkommen, der unter dem blauen Glase hingegen hinterliefs einen beträchtlichen rothen Rückstand; es verhielt sich also die rothe Beleuchtung hier, wie in mehreren andern Fällen *) als gänzliche Abwesenheit des Lichtes, und die blaue Beleuchtung wirkte wie farbloses und reines Sonnenlicht auch auf den Phosphor, wie überall, wo das Licht eine Action ausübt. — Ich brachte nun den rothen Phosphorrückstand, welchen man bis dahin für ein Phosphoroxyd gehalten hatte, mit Wasser umgeben, doch nicht damit in Berührung, unter eine rothe Glasglocke, und liefs ihn an 2 Monate im Sonnen- und Tageslichte stehen; er zerflofs nicht, und veränderte auch seine Farbe nicht. Diese Versuche wurden zuerst im Sommer 1810 angestellt. Ich bemerke noch, dafs hier, so wie bei allen mei-

*) Vergl. dieses Journ. Bd. 5. S. 236.

ten Versuchen mit farbigen Gläsern, die gelbrothen Gläser viel heller und durchsichtiger waren, als die blauen.

„In der Torricellischen Leere habe ich mit Kunkelschen Phosphor keine Versuche angestellt, wohl aber mit den Leuchtsteinen. Diese leuchteten in derselben vortrefflich. Das Quecksilber war über den bononischen Phosphoren ausgekocht worden, indem diese durch eine Verengerung der Barometerröhre unter dem Quecksilber gehalten wurden. Die Leuchtsteine hatten hierdurch etwas gelitten, an einigen Punkten war sogar Zinnober entstanden; sie leuchteten deſshalb nicht so lebhaft als vorher. Das Quecksilber wurde nach einem Jahre aus der Röhre gelassen, und sie leuchteten nun in freier Luft auch nicht stärker als im leeren Raume, ein Beweis, daſs das schwächere Licht derselben nur von der Veränderung der Oberfläche durch die Einwirkung des Quecksilbers herrührte.“

Seebeck.

Auszug eines Briefes
des
Dr. Marcet an Profess. *Prevost*
vom 14. Novemb. 1812,
über ein

verpuffendes Oel.

(Uebers. aus der Bibl. britann. Decemb. 1812. S. 390.)

Man hat so eben ein sehr furchtbares verpuffendes Oel entdeckt.

Ein junger Student im Cambridge beobachtete zufällig vor einigen Monaten, daſs wenn man eine Glocke mit oxydirt salzsaurem Gas über eine Auflösung von Ammoniak oder salpetersaurem Ammoniak bringt, sich nach einer viertel, oder halben Stunde kleine Oelkügelchen auf der Oberfläche der Auflösung bilden. Diese kleinen Kugeln sinken bald in der Flüssigkeit zu Boden, worauf sie sich nach einigen Stunden wieder in Gas verwandeln, entweder ganz, oder zum Theil.

Dieſs ist alles was der junge Mensch beobachtete. Aber Davy prüfte dieses Oel vor einigen Tagen, und ich war bei ihm, als er zum erstenmal es bereitete. Legt man ein Kügelchen dieses Oels auf ein Stück Glas, und nähert dasselbe einem Lichte, so brennt das Oel augenblicklich mit schwacher Ver-

puffung und lebhafter Flamme. Wenn aber das Kügelchen in einem verschlossenen Gefäfs erhitzt wird, so zerknallt das Gefäfs mit einem fürchterlichen Schlag, bei einer Wärme, die wahrscheinlich nicht gröfser ist, als die der Hand.

Mischet man dieses Oel mit Olivenöl, so entzündet es sich schon von selbst in der Kälte; mit Terpentinöl verpufft es fürchterlich.

Als Davy zum erstenmal dieses Oel bereitete, so begegnete dabei kein Unfall. Ich bereitete es selbst am folgenden Tag ohne Gefahr. Aber einige Tage nachher hätte Davy fast ein Aug verloren, bei einer Verpuffung, die ihm ein Bruchstück in die Hornhaut warf; doch ist er wieder genesen.

Man hat einigen Grund zu glauben, dafs dieser Stoff (der wahrscheinlich eine Verbindung von Halogen und Azot ist) in Paris schon bekannt sey, aber dafs man ein Geheimnifs daraus machte. —

Anmerkung von den Herausgebern der Bibl. britannique.

Es ist *ausnehmend wahrscheinlich*, dafs dieser Stoff derselbe ist, welcher im vorigen Jahr von einem Chemiker in Paris entdeckt wurde, und dessen Verpuffung ihn beinahe gänzlich des Gesichtes beraubt hätte. Er sicherte sich den traurigen Ruhm der ersten Entdeckung, indem er dem Institut ein versiegeltes Schreiben sandte, worin das Einzelne seines Verfahrens enthalten war. Hätte er es damals bekannt gemacht, so wäre, allem Anscheine nach, dem berühmten englischen Chemiker ein Unfall erspart worden, der sehr schwer hätte werden können.

Ueber eine Erscheinung, welche der Baryt und Strontian darbieten, wenn sie sich rasch mit salzsaurem Gas verbinden;

von

CHEVREUL.

(Uebers. aus den Annales de Chimie, Dec. 1812. S. 285.)

Um die Entwickelung von Wasser zu zeigen, die bei Verbindung des salzsauren Gases mit trockenen Basen stattfindet, füllte ich mit Quecksilber eine kleine umgebogene Glasglocke, ähnlich denen, die Gay-Lussac und Thenard bei ihren Versuchen über die Kalimetalle gebrauchten. Ich liefs salzsaures Gas eintreten, und brachte dann in den gekrümmten Theil ein Stück ätzenden Baryt, durch die Zersetzung des salpetersauren Baryts gewonnen. Ich erwärmte den Baryt mit einer Weingeistlampe, das Gas dehnte sich aus, *dann wurde es verschluckt, der Baryt verbreitete ein schönes rothes Licht, es entwickelte*

sich viele Wärme, wodurch die salzsaure Verbindung in Fluſs gerieth. Obgleich nur wenig Gas angewandt worden war, so schlug sich doch eine merkbare Menge Wasser an den Wänden der Glocke nieder. Diese letzte Erscheinung haben Gay-Lussac und Thenard (über Baryt, in einer Glasröhre erhitzt, salzsaures Gas treibend) schon vor mir wahrgenommen; aber die Art wie sie arbeiteten hinderte sie die Lichtentwickelung zu bemerken, weil bei ihrem Versuche das Gas nur nach und nach über eine groſse Masse Baryt ging und daher die Lichtentwickelung, wenn sie Statt fand, nicht merkbar werden konnte.

Vollkommen reiner Strontian giebt dieselbe Erscheinung als der Baryt; aber ich will bemerken, daſs man den Theil der Glocke, worin er enthalten ist, zwischen Kohlen bringen müsse. Stellet man den Versuch in der Dunkelkeit an, so ist das Licht, welches sich entwickelt, überaus lebhaft; man kann es blos mit dem einer heftigen Verbrennung vergleichen.

Die Thatsache, die ich so eben erzählte, gehört zur Gattung derjenigen, welche beweisen, daſs die Lichtentwickelung, welche bei der chemischen Wirkung der Körper auf einander stattfindet, nicht immer von Oxydirung herrührt; sie kann bei jeder Verbindung stattfinden, deren Grundstoffe sich sehr verdichten und die mit Heftigkeit erfolgt. Diese Thatsache ist ähnlich der Lichterscheinung beim Löschen des Kalks, und bei Verbindung mehrerer Metalle mit Schwefel.

Ich erhitzte auch Kalk im salzsaurem Gas, um zu erfahren, ob er sich wie Baryt und Strontian verhalte, aber es entstand kein merkliches Licht; indefs wurde das Gas schnell verschluckt, und der salzsaure Kalk gerieth in Flufs. Uebrigens ist es möglich, dafs das Licht des Brennmaterials, welches man bei dem Versuche zur Erhitzung des Kalks anwendet, dasjenige unwahrnehmbar macht, welches sich bei dem Prozefs entbindet.

BEILAGE I.

Besondere meteorologische Bemerkungen über jedes Monat des Jahrs 1811.

Vom
Prof. HEINRICH.

(Fortsetzung von Bd. VI. Beil. I. II. und III.)

September.

Barometer. Vom 1 — 19. stets hoher Barometerstand mit anhaltend schöner Witterung; mit dem eintretenden Aequinoctium änderte sich alles plötzlich: das Barometer bis zu Ende des Monats niedrig, der Himmel gröſstentheils bewölkt, öfters Regen, hiemit feuchte und kalte Luft. Die mittlere Höhe beträgt um $\frac{2}{3}$ Linien mehr als gewöhnlich: die ganze Veränderung zwischen den zwei Extremen 9 Linien. Nur eine Hauptschwingung; mithin der Druck der Luft, und was die Veränderung hierin bewirkt, ziemlich gleichförmig wirkend.

Thermometer. Die mittlere Temperatur des ganzen Monats 12$\frac{1}{4}$ Gr.; also genau so wie sie nach der Regel seyn sollte; allein da mein Thermometer dieses Monat gegen Norden hing, und den ganzen Tag hindurch stark beschattet war, so sind meine Resultate wohl etwas zu niedrig. Mein Thermometer mit der Glasscala, das ich gewöhnlich von der Sonne

bescheinen lasse, stieg in den Nachmittagsstunden täglich auf 20 bis 23 Grade, bis auf den 20. September, als den letzten schönen Tag dieses Monats; kurz vor Sonnenaufgang hingegen fiel es immer auf + 3 Gr. R.; die Nächte waren bereits sehr kühl.

Hygrometer. Die mittlere Trockenheit übertraf jene des Augusts; in den ersten zwanzig Tagen nämlich war die Luft ungemein trocken: an 6. erreichte das Hygrometer den höchsten Stand des ganzen Jahres mit 849 Gr.; auch fiel während dieser Zeit kein Tropfen Regen. Die mittlere Trockenheit dieser zwanzig Tage ist 760 Gr.; und die der letzten zehn Tage 599 $\frac{1}{2}$; ein beträchtlicher Unterschied! Der Nebel am 22. drückte das Hygrometer auf 379 Gr. herab, der am 27. auf 493.

Regen. In allen nur 10 Linien: das Mittel aus zehn Jahren giebt 25 $\frac{1}{4}$ Linien. Der erste Regen fiel den 21. früh, ferner den 23, 24, 25, 29. Die Herbst- Tag- und Nachtgleiche behauptete diesmal ihre Rechte. Die Monds-Erdnähe hingegen ging ohne mindeste Wirkung vorbei. Sehr hoher Stand des Barometers, ganz heitere Luft, und Windstille herrschten vor- und nach dem Perigaeum.

Gewitter. Wind. Im ganzen Monat kein Gewitter und kein Sturm, ja nicht einmal ein windiger Tag. Unter allen Winden stellte sich Nordost am öftesten und längsten ein.

October.

Barometer. Vom 1—23. stets über dem Mittelstand, vom 24—31. immer sehr tief und veränderlich. Die mittlere Höhe des ganzen Monats (27'' 0''', 2) beträgt nur um $\frac{1}{5}$ Linie weniger, als die allgemeine Tabelle angiebt.

Das Maximum des ganzen Monats 27'' 4''', 66, das Minimum 26'' 2''', 83: Unterschied 13, 83 Linien, also sehr beträchtlich: Entfernung beider Extreme acht Tage. Der höchste Barometerstand ereignete sich bei anhaltendem, sehr dichtem Nebel, der wie Regen herabthaute, und sechs Tage nicht verschwand. Der niedrigste Stand bei uns ohne Folgen, aber im Venetianischen Sturm, Platzregen und Ueberschwemmung.

Barometrisches Mittel der ersten drei und zwanzig Tage: 27'' 1''', 87: Mittel der letzten acht Tage: 26'' 7''', 42.

Thermometer. Im Ganzen ein sehr warmer October; die mittlere Temperatur zu + 9, 7 übertrifft das Mittel der allgemeinen Tabelle um mehr als zwei Grade. Sonst erreichte das Thermometer in den Morgenstunden öfters den Gefrierpunkt, und auch noch tiefere Grade, heuer war das Minimum + $5\frac{1}{2}$ R.; hingegen erhob es sich noch sehr oft Nachmittag auf 16 bis 19 Grade. Den 2. und 6. Nachmittags hatten wir noch ein entferntes Gewitter, und in der Nacht vom 25. auf den 26. hat es stark geblitzt, worauf häufiger Regen erfolgte. Diese gelinde Witterung wirkte ganz besonders auf die Vegetation, und brachte einen zweiten Frühling zurück. An den Landstrassen sah man Blümchen, wie im Frühling, neue Erdbeeren reiften, die Wintersaat keimte hoch empor, und schoſs beinahe in den Halm: die Nachrichten aus Italien und dem südlichen Frankreich sind aus öffentlichen Blättern bekannt, z. B. Getreid und Obstbäume zum zweitenmal in der Blüthe. Man erinnere sich an den Herbst von 1806 und 1807.

Hygrometer. Der feuchteste Monat im ganzen Jahr. Die mittlere Trockenheit des Octobers ist im Durchschnitt aus zehn Jahren $656\frac{1}{2}$; heuer war sie $531\frac{2}{5}$; also um 125 Grade zu gering; (1810 hatten wir 733 Gr.) Oefterer Regen, und vorzüglich die vielen Nebel waren hievon die Ursache. Fünfzehn Tage hatten wir Nebel, die oft den ganzen Tag anhielten. Am 12. sank das Hygrometer bis auf 275, nach dem 11. Februar der niedrigste Stand. Nach den täglichen Mitteln zu urtheilen, waren folgende Tage sehr feucht; vom feuchtesten angefangen: der 20, 21, 19, 22, 23, 18, 12, 17, 30, 11, 24, 16.

Regen. Im Ganzen $19\frac{1}{2}$ Linie, also nur um zwei Linien mehr als gewöhnlich im Mittel. Die Regentage fallen gröſstentheils auf die erste, die Nebel auf die zweite Hälfte des Monats; jene hängen vermuthlich noch mit der Tag- und Nachtgleiche zusammen.

Wind. Unter 514 Beobachtungen treffen auf

O, SO, NO, 179:	Die Ostwinde waren also herrschend, vorzüglich Ost, und Südost. Dann folgen die Westwinde.
W, SW, NW, 132:	
N, NO, NW, 44:	
S, SO, SW, 110:	

Die Luft war immer sehr ruhig, und wir hatten in allem nur sechs etwas windige Tage. Auf das Monds-Perigaeum folgte Wind und Regen.

November.

Barometer. Vom 1. bis 7., und vom 17. bis 30., also zwei Drittel des Monats immer sehr hoher Stand; daher die mittlere Höhe um zwei Linien die gewöhnliche übertrifft. Nie fiel es beträchtlich tief, wie in andern Wintermonaten, und die ganze Veränderung beträgt nur 10 Linien. Das Mittel aus neunzehn Tagen, auf welche die beträchtlichen Barometerhöhen fielen, giebt 27″ 5‴, 5; das Mittel der übrigen eilf Tage 26″ 10‴, 45. Aehnliche Fälle kommen vor 1792, 1799, 1805; also seit vierzig Jahren nur viermal. Die Temperatur war dabei gemässiget, die Luftfeuchtigkeit gleichfalls, der Niederschlag an Regen und Schnee hielt sich ans Mittel, fünfzehn Tage hatten wir Sonnenschein, und eben so viele Nächte sahen wir den gestirnten Himmel; die Westwinde waren zwar herrschend, doch stellten sich auch die Ostwinde öfters ein. Ein seltener November, wie der ganze Jahrgang.

Thermometer. Erst den 18. Abends erreichte es zum erstenmal den Gefrierpunkt, und so die noch übrigen Tage des Monats. Der niedrigste Stand am 23. frühe beträgt nur — 3, 2 R.; hingegen hatten wir die ersten eilf Tage gewöhnlich 10 bis 12 Grade Mittagwärme im Schatten. Das monatliche Mittel, + 4 Gr. beträgt um 1 ½ Gr. mehr als gewöhnlich. Nimmt man das Mittel von zehn zu zehn Tagen, so erhält man: + 7, 72: + 3, 68: + 0, 75. Gleich warme November kommen vor 1779, 1801, und 1806, also seit vierzig Jahren viermal. Die in den heissen Sommermonaten erhöhte Temperatur des Erdballs verlor sich nur allmälig, und theilte sich den niedrigen Luftschichten langsam mit.

Hygrometer. Die Luft gröfstentheils ziemlich trocken, das monatliche Mittel ganz wie es seyn sollte. Wir hatten nur fünfmal Nebel, und zwölfmal etwas Regen oder Schnee. Sechsmal stand das Hygrometer Nachmittags über 700 Gr., und nur fünfmal unter 500 Gr. Der trockenste Tag war der 22., bei vollkommen heiterer Luft und etwas starkem Nordostwinde; der feuchteste aber der 30. November, bei anhaltendem dichten Nebel. Merkwürdig ist's, dafs das Hygrometer am 7. auf 716 Gr. stand, ungeachtet der Himmel bewölkt war, und bald darauf Regen fiel.

Regen. In allem 20 Linien; das Mittel aus 24 Jahren giebt 18, 8; der von Zeit zu Zeit fallende Regen war immer sehr fein und sparsam. Am 17. November fiel der erste Schnee bei + 3 Lufttemperatur, vor- und hernach Regen.

Wind. Unter 302 Beobachtungen kommen vor

O,	NO,	SO,	120mal	Herrschend waren also die Westwinde; vorzüglich West: dann die Ostwinde, worunter Ost am öftesten vorkömmt.
W,	NW,	SW,	177 —	
N,	NO,	NW,	76 —	
S,	SO,	SW,	75 —	

Zehnmal war der Wind etwas stärker, den 11. Abends stürmisch mit Regen. Den 24. Perigaeum ohne sonderliche Wetterveränderung; dabei anhaltend hoher Stand des Barometers.

December.

Barometer. Sehr veränderlich, mit auffallenden Schwingungen, wie in diesem Monate gewöhnlich. Die zwei Extreme sind um 14 $\frac{1}{2}$ Linien von einander entfernt: das monatliche Mittel trifft nach der allgemeinen Tabelle bis auf $\frac{1}{3}$ Linie zu. In allem kommen fünf bis sechs Hauptschwingungen vor. Am ruhigsten hielt sich das Barometer vom 18. Abends bis zum 26., zugleich ziemlich schöne Witterung.

Thermometer. Die Luft-Temperatur war genau so, wie sie im Mittel zu seyn pflegt, — 0, 7 R. Vom 9. bis zum 13. und vom 26. bis zum 31. blieb das Thermometer stets unter dem Gefrierpunkt; hingegen den 1, 6, 15, 18, 20, 22, 24. stets über demselben. Der heuerige December gehört also un-

zu den gemässigten. Tiefester Stand — $7\frac{1}{2}$ R: höchster + 5, R. Der 24. war der wärmste, der 31. der kälteste Tag.

Hygrometer. Nach dem Hygrometer ein trockener December, ungeachtet mehr Regen und Schnee fiel als sonst. Die mittlere Trockenheit, 585 Gr., beträgt um 18 Gr. mehr, als das gewöhnliche Mittel. Die trockensten Tage fallen vom 7. bis 11., und vom 24. bis 31.; diese Tage gehören zugleich unter die kalten; also trockene Kälte. Das Maximum des Decembers kömmt jenem des Octobers gleich; im Durchschnitt war die Luft im December ohne Vergleich trockener, als im October. Achtmal hatten wir Nebel, der aber nur zweimal merklich auf das Hygrometer wirkte.

Regen. Zusammen 22 Linien, etwas mehr, als es im Mittel seyn sollte. Sechszehnmal hatten wir Schnee oder Regen; letzteres ist im December wohl ausser der Regel, nur heuer nicht; den 24. fiel bei stürmischer Luft dichter Regen. Nur vierzehn Tage waren ganz trüb; die übrigen wenigstens zum Theil vermischt.

Wind. Aus 310 Beobachtungen ergiebt sich

O.	NO.	SO.	152mal:	Die Ost- und Westwinde hielten sich also das Gleichgewicht. Doch hielt unter den einzelnen Winden Ost am längsten an: Südost, West und Nordwest kommen gleich oft vor. Die übrigen sind von keiner Bedeutung.
W.	NW.	SW.	154 —	
N.	NO.	NW.	69 —	
S.	SO.	SW.	100 —	

Vierzehn Tage waren mehr oder minder windig, und unter diesen eine stürmische Nacht vom 23. auf den 24., also einen Tag nach der Monds-Erdnähe; während dem Sturm fiel das Barometer um dritthalb Linien; und stieg wieder um vierthalb Linien.

Mittlerer Stand aus allen Beobachtungen des ganzen Jahres, welche sich auf 5560 belaufen.

Barometer: 27'' 0''', 2925; um 0''',5 höher als gewöhnlich;

Thermometer: + 8,47 R.; um 0,9 höher als gewöhnlich.

Hygrometer: 643, 23; um $42\frac{1}{2}$ Gr. niedriger, als gewöhnlich.

Regen: 20 Zoll, 2 ½ Linien; um ½ Zoll niedriger als gewöhnlich.

Also mit wenigen Worten: *Im Jahre 1811 waren Druck, Temperatur und Feuchtigkeit der Luft beträchtlicher als sonst, im Mittel genommen; der Niederschlag durch Regen und Schnee erfolgte ganz in der Ordnung, nur nicht zur gehörigen Zeit.*

Der herrschende Wind war einzeln genommen Nordwest; zählt man aber die zwei anliegenden Winde zum Hauptwind so erhält man Ost 1685, West 1586, Nord 1491, Süd 880.

Darstellung der Witterungsbeobachtungen in krummen Linien, oder geometrische Construction derselben.

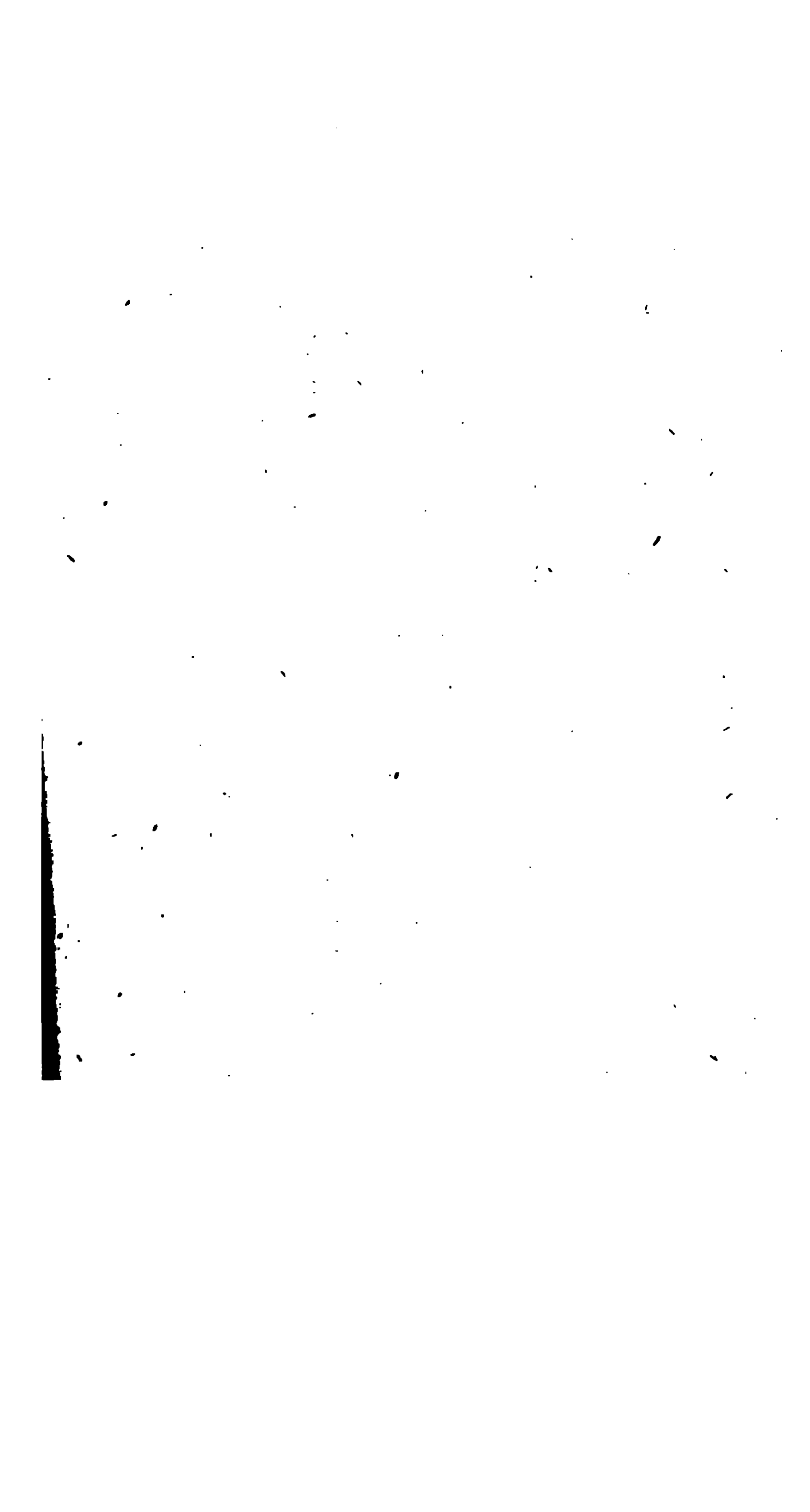
Diese vom berühmten Lambert vorzüglich empfohlene Methode gewährt mannigfaltige Vortheile. Man kann das Ganze mit einem Blicke übersehen: die Verschiedenheiten im Gange desselben Instrumentes, z. B. des Barometers, nach Verschiedenheit der Zeit oder des Ortes, fallen sogleich in die Augen; die Harmonie oder Abweichung verschiedener meteorologischen Instrumente zu gleichen Zeiten zeigt sich sehr schön, u. s. f.; daher sie zur Auffindung allgemeiner Resultate sehr gute Dienste leistet, indem sie den Naturforscher aufmerksam macht, worauf er vorzüglich zu sehen hat. Hiebei wird aber vorausgesetzt, dafs er die bestimmten numerischen Angaben, oder das eigentlich Tagebuch immer bei Handen hat; weil man die geometrische Construction nicht wohl nach einem so grofsen Maafsstabe entwerfen kann, dafs sich die Decimalen und Centesimalen von Linien und Graden dabei bestimmen lassen. Wer des Tages sechs- acht- bis zehnmal beobachtet, der mufs sich bei diesem Entwurfe an das arithmetische Mittel halten, indem es nicht wohl angeht, die stündlichen Veränderungen einzeln darzustellen; so wenigstens verfahre ich am Schlusse des Jahres zum Behuf meiner meteorologischen Untersuchungen; beigefügte Tabelle liefert die ersten drei Monate von 1811. Die drei Hauptinstrumente, stehen untereinander, und

die Zeichnung redet für sich selbst. Zur Erläuterung der vierten Curve dient folgendes: die Heiterkeit der Atmosphäre theile ich nach ihren verschiedenen Abstufungen in eilf Theile ein, und setze

vollkommen heitere Luft ohne Dunst und Wolke	=	10
minder vollkommen heiter	=	9
sehr wenige Wölkchen, also sehr schön .	=	8
mehr heiter als Wolken	=	7
zwischen heiter und Wolken gleich getheilt .	=	6
mehr Wolken als Blaues	=	5
ganz überzogener Himmel, doch mit dünnen Wolken	=	4
ganz und dicht überzogen	=	3
ganz überzogen und zugleich Regen oder Schnee .	=	2
dünner Nebel	=	1
dichter Nebel	=	0

Hieraus entstand die Curve von der mittleren Beschaffenheit der Atmosphäre, oder der Witterung, in Rücksicht der Heiterkeit der Luft.

Den Commentar über die Tabelle kann sich jeder selbst machen; er würde nur dann vollständig werden, wenn man das Ganze hätte liefern können, was aber für ein Journal zu umständlich wird. Vielleicht ist dieser Auszug schon zu lang gerathen.



Ueber
Bildung und Grundmischung der Blausäure,
mit
Hinsicht auf Widerlegung der Idee von Säuren ohne Sauerstoff.

Vom

Apotheker G. F. HAENLE in Lahr.

Ich habe in dem 2ten Bändchen meiner chemisch-technischen Abhandlungen, *über das Berlinerblau* (Frankfurt am Main 1810.) eine Hypothese über die Grundmischung der Blausäure aufgestellt, welche der Aufmerksamkeit und des Beifalls unserer berühmtesten Chemiker gewürdigt wurde, und die ich, als Beitrag zur nähern Kenntnifs der Säuren ohne Sauerstoff, im Auszuge hier mittheile.

Es ist merkwürdig, und bei der Betrachtung über die wahre Natur der Blausäure, nicht aufser Augen zu lassen, dafs sie erst im *neutralen* Zustande den Charakter einer Säure durch vollkommene Salzbildung annimmt, im *freien* hingegen ganz andere und zum Theil entgegengesetzte Eigenschaften äussert.

Der Sauerstoff nimmt an der Erzeugung der reinen Blausäure scheinbar keinen Antheil, denn

er äussert sein Daseyn auf keine Weise, und ist noch nie als Bestandtheil davon geschieden worden; auch besitzt die Blausäure, im reinen Zustande, beinahe keine von den allgemeinen Eigenschaften einer Säure, vielmehr widerspricht sie solchen durch entgegengesetzte, wodurch sie eher den verbrennlichen Producten als den Säuren anzugehören scheint.

Demohngeachtet wissen wir, daſs sie sich mit dem rothen Quecksilberoxyde, so wie mit Kalien zu einem vollkommenen Salze verbindet.

Um diesen Widerspruch zu heben, habe ich mir die Sache auf folgende Art erklärt.

1.

Der Umstand, daſs aus Ammonium und Kohle Blausäure hervorgebracht werden kann, giebt uns deutlich zu erkennen, daſs wir den Stick- Wasser- und Kohlen-Stoff als das wahre Substrat dieser Säure zu betrachten haben.

Wenn diese Stoffe in bestimmten, von uns noch nicht ausgemittelten, Verhältniſsmengen in chemische Verbindung treten, so wird ein Product erzeugt, das *eine bedingte Säurefähigkeit* erhält; dieses Product ist der blaufärbende Stoff (zootische Farbestoff) den wir Blausäure nennen.

So gering die Energie dieser Säure zur Salzbildung auch immer seyn mag, indem sie schon durch die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Kalien geschieden wird, so scheint es doch, *daſs ihre Acidität durch den, als Bestandtheil des Kali hervortretenden, Sauerstoff bedingt werde, durch dessen Anziehung sie zwar als Säure gebildet, diese aber,*

im Moment ihres Entstehens, vom Kali, wieder neutralisirt wird.

2.

Die Anziehung der Grundlage des Kali zum Sauerstoff ist aber so stark, daſs eine höhere Temperatur erforderlich ist, wenn dieser sich mit dem blaufärbenden Stoffe verbinden soll. Indem nun das Kali mit der thierischen Kohle geglüht wird, wird das Band zwischen der kalischen Grundlage und dem Sauerstoffe gelöst. In der thierischen Kohle werden der Kohlen- und Wasser-Stoff, durch Beitritt des Stickstoffes, zu einem eigenen Producte, zu zootischem Färbestoffe gebildet, und potenzirt, als säurefähige Basis, mit der Grundlage des Kali, unter Vermittelung seines Sauerstoffes (als nächste und unerläſsliche Bedingung der Salzbildung) ein neues Product, *zootischsaures Kali* hervorzubringen.

3.

Es ist begreiflich, daſs in dieser Temperatur etwas Sauerstoff durch die thierische Kohle losgerissen wird, und als Kohlensäure entweicht, wodurch sich auch der ihn betreffende Antheil der kalischen Grundlage verflüchtiget; und da solche verbrennlich ist, so geräth sie beim Oeffnen des Schmelzgefäſses plötzlich in Flamme. Auch beim Umrühren der Masse erscheinen in allen Zwischenräumen des Gemenges unendlich viele kleine Flämmchen, welche ein sichtbarer Beweis jener chemischen Thätigkeit sind.

4.

Die zur Bildung der zootischen Säure erforderliche Temperatur ist nicht hinlänglich alles Kali von

seiner Kohlensäure zu befreien und in Aetzkali zu verwandeln; wir haben also nur eine Mischung von mildem Kali, auf welches der thierische Farbestoff wegen der Kohlensäure nicht einwirkt, und von neutralem zootischsauren Kali.

5.

Wird die Glühhitze länger unterhalten, so verhält sich der weitere Erfolg umgekehrt, und wir sehen nun einen feinen Rauch, der uns die Zerstörung der Blausäure zu erkennen giebt. Es ist jetzt die höchste Zeit die Masse aus dem Feuer zu bringen; ließe man solche allmählig an der Luft erkalten, so würde, bis zu ihrem Verglühen, noch viele Blausäure verloren gehen, und wir würden weniger und ein schlechteres Blau erhalten. Darum ist es besser sie sogleich im Wasser zu löschen.

6.

Bei schnellem Eintragen der glühenden Masse in Wasser zeigt sich ein Phänomen, das meine Hypothese zu bestätigen scheint, und mit den bekannten Metallversuchen Ritters u. s. w. übereinstimmt, nämlich ein starkes Zischen, eine Art von Verpuffung bald mit, bald ohne Flamme. Ueberhaupt hat dieser Schmelzungsprozeß viel Aehnliches mit der, von mehreren Chemikern durch das Feuer bewirkten, Zerlegung der Alkalien. Die Grundlage des Kali, welche unter dem Glühen einen Theil ihres Sauerstoffs verloren hat, sich aber am Ende der Operation nicht mehr verflüchtigen konnte, ergreift mit großer Heftigkeit den Sauerstoff des Wassers, mit dem sie sich wieder als vollkommenes Kali reproducirt, das

Wasser wird zerlegt, das Wasserstoffgas entzündet sich, und verpufft durch Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffes.

7.

Das grofse Bestreben der Grundlage des Kali den Sauerstoff anzuziehen, macht es auch unmöglich, die zootische Säure als *wahre Säure* darzustellen. Das Kali befindet sich in seiner neutralen zootischsauren Verbindung im unvollkommenen Zustande, indem der Sauerstoff zwischen seiner Grundlage und dem zootischen Färbestoffe gleichsam ins Mittel tritt, um beide zu einem neuen Ganzen, zu *zootischsaurem Kali*, zu gestalten; zerlegt man dieses Product, so wird es wieder in seine Factoren aufgelöst und wir erhalten die bekannten Stoffe zurück, der Sauerstoff hingegen wird vom Kali zurückgehalten und stellt solches wieder vollkommen her.

8.

Eben so verhält es sich mit den Metallniederschlägen. Mischt man z. B. schwefelsaures Eisen mit zootischsaurem Kali, so wird der zootische Färbestoff den Sauerstoff fahren lassen und sich an das Eisen hängen, das unvollkommene Kali aber sich durch Zurückziehung seines Sauerstoffes wieder zu vollkommenem Laugensalze bilden, welches nun, nach den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen, das Eisenoxyd niederschlägt.

Hieraus liefse sich nun erklären:

1) Warum die zootische Säure, zu Folge ihrer Bedingungen, keines besondern säuerungsfähigen Prinzips bedarf, um wahre Salze zu bilden.

2) Warum durch Vermischung des Kali mit thierischen Substanzen in niedriger Temperatur keine Blausäure erzeugt werden kann. Es wird auch hieraus begreiflich, warum das zootischsaure Eisen (Berlinerblau) durch Aetzkali zerlegt und letztes in zootischsaures Kali verwandelt wird. Der Grund liegt, nach meiner Ansicht, ebenfalls in der, zur Bildung des Aetzkali erforderlichen höheren Temperatur, wodurch die Verbindung des Sauerstoffes mit der kalischen Grundlage lockerer wird; und dieser Zustand des Kali ist es immer, wodurch die Saurefähigkeit des zootischen Farbestoffes bedingt wird, und der auch bei Darstellung des zootischsauren Quecksilbers Statt zu haben scheint.

3) Warum ein beträchtlicher Theil des Kali beim Schmelzen sich verflüchtigt, und, den Betrag der Kohlensäure abgerechnet, so viel am Gewichte verliert, was auch der scharfsinnige *Winterl* beobachtet hat.

4) Warum das Laugensalz, beim Schmelzen mit thierischer Kohle, nie ganz mit Blausäure gesättigt werden kann.

5) Warum wir oft wenig und schlechtes Blau erhalten.

6) Warum wir, nach dem Ablöschen der Masse in Wasser, wieder eine Gewichtszunahme an freiem Kali erhalten.

7) Warum es uns noch nie gelungen ist, in der zootischen Säure den Sauerstoff als Bestandtheil zu entdecken, und

8) warum die, durch die zootische Säure bewirkten Metallniederschlage unauflöslich sind; ein Beweis,

dafs bei solchen keine wahre Salzbildung Statt hat, und dafs folglich die farbigen Metallniederschläge blos von der Inhäsion des zootischen Färbestoffes herrühren.

Die hier aufgestellten Sätze begründen, wie es sich aus ihren Folgerungen ergiebt, eine neue Hypothese, welche nicht nur alle bei Bereitung des blausauren Kali und Eisens vorkommende Erscheinungen und Umstände sehr leicht, ungezwungen und daher faſslicher erklärt, als bisher geschah, indem sie uns anschaulich macht, dafs das blausaure Kali nicht ohne Sauerstoff gebildet werden kann, sondern dieser Prozefs, und der Zusammenhang der hier aufgestellten Sätze, dienen auch als Beleg für *Davy's* wichtigen Lehrsatz, dafs die Kalien keine Hydroide sind, sondern aus einer, durch Sauerstoff modificirten, verbrennlichen Grundlage bestehen.

Da uns die Majorität unserer Erfahrungen (als positiver Grund) überzeugt, dafs der Sauerstoff zur Säurebildung absolut bedingt ist, so entsteht hier die Frage: Welches ist der chemische Zustand in dem sich die wenigen problematischen Stoffe befinden, die wir Säuren ohne Sauerstoff nennen?

Als der verdienstvolle *Trommsdorff* die Säuren systematisch ordnete, mufste er auch diesen eine Stelle anweisen, aber welche? Er wufste, dafs sie Salze bilden, fand aber keinen Sauerstoff in ihrer Grundmischung, und nannte sie daher *Säuren ohne Sauerstoff*.

Diese Eintheilung mufste bisher, ohngeachtet des Widerspruchs, in dem sie mit dem Begriffe von *Säuren* steht, angenommen werden; jetzt aber, da neuere Erfahrungen unsern Kenntnissen zu Hülfe kommen,

wird man auch diesen Stoffen in dem Systeme die ihnen gebührende Stelle einräumen, und sie mit Namen von bestimmterer Bedeutung bezeichnen.

Aus der in meiner Abhandlung gegebenen Erklärung der Eigenschaften der Blausäure, und besonders aus den Sätzen 1. 2. und 7 und ihren Folgerungen geht hervor, dafs der blaufarbende Stoff, obschon er mit Kalien vollkommene Salze bildet, nicht als eine Saure, sondern blos als die Grundlage der Blausäure betrachtet werden kann, welche nur unter besondern, bei den eigentlichen Sauren nicht bedungenen, Umständen Salze zu bilden fähig ist.

Eben so verhält es sich mit der Hydrothionsäure. Wir haben keinen zureichenden Grund das Schwefelwasserstoffgas als eine Säure anzuerkennen. Durch die glänzende Verbrennung des Kaliums, nach Davy's Versuchen, in diesem Gase, wird die Gegenwart des Sauerstoffes nicht bewiesen, da Licht- und Wärmeentbindung nicht immer auf Anwesenheit des Oxygens deuten, sondern blos auf die Heftigkeit und Innigkeit der chemischen Verbindung; und wollte man ja das Daseyn einer Säure von dem, keinesweges characteristischen, Kennzeichen ableiten, dafs die blauen Pflanzensäfte von diesem Gase geröthet werden, so beruht solches wahrscheinlich auf einem kleinen Antheile sehr unvollkommener und schwacher schwefeliger Saure, die in dem, als Gas so sehr expandirtem Schwefel, durch Einwirkung der Luftelectricität sehr leicht erzeugt werden konnte.

Da das hydrothionsaure Kali nur durch reines ätzendes Kali erhalten werden kann, so glaube ich, dafs dieser Prozefs mit der Bildung des blausauren Kali auf ähnlichen Gründen beruht: nämlich auf

dem Bestreben der kalischen Grundlage sich, durch Hülfe ihres Sauerstoffs, mit dem Schwefelwasserstoff zu hydrothionsaurem Kali zu gestalten, wornach also der Schwefelwasserstoff auch erst im Momente der Neutralisation den Character einer Säure annimmt.

Wenn nun die Säuren ohne Sauerstoff nur als Grundlagen zu betrachten sind, durch welche Vermittelung erhalten sie die Fähigkeit, mit Kalien und Erden wahre Salzverbindungen einzugehen? Zur Beantwortung dieser Frage ist es nöthig, einige Bemerkungen *über die Säuren überhaupt* zu machen. Die lehrreichen Versuche des Hrn. Dr. *Ruhland* (Fragmente zu einer Theorie der Oxydation, im 3ten und 4ten Hefte des 1ten Bds dieses Journals) führen zu Resultaten, welche uns zu der Vermuthung berechtigen, daſs alle Säuren nichts als Wasser mit Sauerstoff seyen, während ihre Qualität nur durch den sich säuernden Körper bestimmt wird.

Schon die Klarheit der Begriffe, die wir durch diese Ansicht von Säuerung und Säurefähigkeit, von Säuren und Oxyden bekommen, erhebt sie zur einleuchtendsten Hypothese. Da wir wissen, daſs ohne Wasser keine Säure gebildet werden kann, so könnte man eine solche Verbindung des Wassers mit Sauerstoff *Wassersäure* nennen, welche durch chemische Mischung mit andern säurefähigen Basen *alle* Säuren bildet, deren Eigenthümlichkeit auf der Verschiedenheit der Stoffe beruht, mit welchen sie in Verbindung getreten ist. Hinsichtlich der Mannigfaltigkeit und groſsen Menge dieser, in der ganzen Natur verbreiteten, Stoffe und ihrer chemischen Anziehung, kann aber diese Säure nicht für sich, im freien Zustande bestehen, sondern ihre Erzeugung

hängt von dynamischen Verhältnissen ab, welche durch das Mitwirken der verschiedenen säurefähigen Grundlagen und der Electricität bestimmt werden.

Von dem großen Einflusse der atmosphärischen Electricität auf Säurebildung kann man sich bei Bereitung der Schwefelsäure (aus Schwefel) praktisch überzeugen; oft erhält man, bei ungünstiger Witterung, wenn die Luftelectricität negativ ist, beinahe gar keine Säure, und die Fabrikanten arbeiten, auch bei dem pünktlichsten technischen Verfahren, mit grofsem Schaden.

Dafs das Wasser sich unter gewissen Umständen selbst in Säure verwandeln könne, bestätiget sich durch die wichtige Beobachtung des Herrn Akademikers *Nasse*, über die Bildung der Essigsäure ohne Gahrung (S. 4. Bd. 1. Heft d. J.)

Hieher gehört nun auch das Sauerwerden einiger über Pflanzenstoffe abgezogener und lange stehender Wasser, z. B. des Hollunderblüth- und Rosenwassers. Solche Wasser zersetzen sich mit der Zeit, verlieren ihren Geruch gänzlich und gehen in Pflanzensäure über *).

Säurefähig wären demnach diejenigen Stoffe, in welchen das Electrogen ein Bestreben erregt, sich mit Wasser und Sauerstoff so zu verbinden, dafs dadurch ein Product hervorgeht, welches die Eigen-

*) Die wichtige Bemerkung des Hrn. *Nasse*, dafs die Verwandlung des Wassers in Essigsäure, durch Kohlensäure und atmosphärische Luft, schneller vor sich gehe, wenn ihm ein kleiner Antheil hohlensaures Natrum zugesetzt wird, dürfte uns, in der Folge, auch mehr Klarheit über die Erzeugung des Meersalzes geben.

schaften einer Säure erhält, deren individueller Character durch das Mischungsverhältniſs dieser Stoffe und die Eigenthümlichkeit des Radicals festgesetzt wird.

Die Acidität dieser Säuren ist *unbedingt*, d. h. sie construiren sich immer, wenn nur ihre Bestandtheile alle in dem erforderlichen Mischungsverhältnisse vorhanden sind.

Auf die sogenannten Säuren ohne Sauerstoff kann diese Definition nur in sofern angewandt werden, als solche die Fähigkeit besitzen, unter gewissen Bedingungen Salze zu bilden; im reinen Zustande hingegen kommt ihnen das Prädicat einer Säure nicht zu, und sie können, da ihre Qualitäten von denen der eigentlichen Säuren sehr verschieden sind und mit solchen sogar in directem Gegensatze stehen, auch nicht in der Reihe derselben auftreten. Man könnte sie im Systeme der Säuren unter der Benennung: „*Stoffe, welche eine bedingte Säurefähigkeit besitzen*" anschlieſsen.

Es ist sonderbar und charakteristisch, *daſs die Acidität dieser Stoffe durch den alkalischen Gegensatz bedingt wird*, wie es sich z. B. bei der Bildung des blausauren Kali zeigt, nach folgender Aetiologie:

Die Grundlage des Kali hat ein sehr groſses Bestreben, das Wasser anzuziehen. Bei unserm Prozesse ist diese Grundlage mit dem Sauerstoffe nur noch locker verbunden, sie strebt nach Ruhe und ergreift mit Heftigkeit das Wasser; dessen eigene Indifferenz wird dadurch aufgehoben, es erhält ein actives Bestreben nach höherer Sättigung und verbindet sich mit dem Sauerstoffe des Kali zu Wasser-

säure, welche durch innige Vereinigung mit dem blaufärbenden Stoffe in Blausäure verwandelt wird, das Kali neutralisirt, und blausaures Kali darstellt.

Das Halogen gehört nicht in die Kathegorie dieser Stoffe. Es sprechen zu viele Erfahrungen dafür, dafs die überoxydirte Salzsäure Sauerstoff enthält, und *Berzelius* hat durch seine, auf sehr genaue Versuche gegründete, Berechnungen fast mathematisch bewiesen, dafs ihr Sauerstoffgehalt 8mal soviel als die Base beträgt. (S. 2. Bd. 3. Heft d. J. S. 297 u. f.)

Auch unterliegt sie nicht der Bedingung des alkalischen Gegensatzes; und dafs sie nicht sauer schmeckt, und überhaupt, in diesem Zustande, so wenig Eigenschaften einer Säure äufsert, beruht wahrscheinlich auf dem grofsen Mifsverhältnisse zwischen dem Sauerstoff und der Grundlage. Denken wir uns letztere selbst als zusammengesetzt, so könnten vielleicht auch die Elemente derselben anders als in der gemeinen Salzsäure gemischt seyn. Der Umstand, dafs sie sich, mit Wasser vermischt, und der atmosphärischen Luft ausgesetzt, allmählig wieder in gemeine Salzsäure verwandelt, führt zu dieser Vermuthung. So ist auch die Verschiedenheit der Krystallform des überoxydirt salzsauren Kali, das bald in langen biegsamen Nadeln, bald in rautenförmigen Tafeln, bald in 6seitigen Flächen und 5seitigen Krystallen mit dachförmig abgestumpften Enden krystallisirt, aus dem verschiedenen Zustande der Grundmischung dieser Säure befriedigend zu erklären.

Ueber den Aërolithen von Erxleben.

I.

Zur Bestätigung der Thatsache aufgenommenes Protokoll.

(mitgetheilt

vom

Hrn. Dr. RÖLÖFF, in Magdeburg.)

Erxleben, den neunten May Eintausend Achthundert und Zwölf.

Ueber die am funfzehnten vorigen Monats in hiesiger Gegend beobachtete Lufterscheinung und den zwischen hier und Eimersleben gefallenen Meteorstein wurden im hiesigen Friedensgerichte folgende Personen vernommen, welche ihre Wahrnehmungen folgendergestalt angaben:

1. Der Kossate Andreas Perlitz hieselbst, sechs und funfzig Jahr alt: „ich pflügte am Funfzehnten vorigen Monats zwischen hier und Eimersleben. Zwischen Vier und Fünf Uhr Nachmittags hörte ich auf einmal einen Schall, wie von mehreren schnell hinter einander abgefeuerten Kanonen und darauf ein Gerolle, welches sich am besten mit einem kleinen Gewehrfeuer vergleichen läßt.

Hierauf folgte ein Gesause in der Luft, welches mir immer näher kam, und es kam mir vor, als wenn dicht über mir etwas hinflog, so daſs ich mich noch bückte, um nicht davon getroffen zu werden, und gleich darauf erfolgte ein Schall als wenn ein schwerer Körper mit Gewalt auf die Erde schlug. Ich und der Kossate Herzberg gingen nun mit dem Schäferknecht Doerge aus Eimersleben, welcher in der Gegend hütete, nach dem Orte hin, wo nach unserer Meinung der Schlag auf die Erde geschehen seyn muſste, und wir fanden daselbst ein ganz frisches Loch, wie zwei Fäuste groſs, welches schräg von Süd-Ost nach Nord-West ging. Der Schäferknecht Doerge grub hierauf mit seinem Hirtenstock und traf auf einen Stein, welcher herausgenommen und in einem nahen Sumpf abgewaschen wurde. Dieser Stein lag drei viertel bis eine Elle tief."

II. Der Kossate Christoph Herzberg hieselbst, acht und dreiſsig Jahr alt,

stimmte in seiner Angabe überall dem Kossaten Perlitz bei und bemerkte noch, daſs seine Pferde von dem Donner und dem Geräusche in der Luft scheu geworden seyen. Perlitz führte an, daſs er etwa fünfzig Schritte, und Herzberg, daſs er etwa einhundert Schritte von dem Loche entfernt gewesen wäre.

III. Der Schäferknecht Heinrich David Doerge zu Eimersleben, zwanzig Jahre alt,

stimmte in Ansehung des Donners und des Getöses in der Luft völlig mit der Angabe von Perlitz und Herzberg überein, und führte noch besonders Folgendes an:

„ich war mit meinen Schaafen etwa funfzig Schritte von der Stelle entfernt, wo wir das frische Loch in der Erde fanden, und dasselbe hatte ganz die Richtung, wie Perlitz und Herzberg es beschrieben haben. Ich suchte mit meinem Schäferstocke nach, und traf auf einen Stein, welcher etwa anderthalb bis zwei Fuſs tief in der Erde steckte, welchen wir herausnahmen und in einem nahen Sumpf abwuschen."

Alle drei Comparenten führten nun noch an:

1) daſs der Himmel ganz heiter gewesen und die Sonne sehr warm geschienen habe. Vom Morgen nach dem Mittag habe eine lange schmale röthliche Wolke gestanden, über und unter derselben sey es ganz helle gewesen. Diese Wolke sey nach der Erscheinung noch einige Zeit sichtbar gewesen, bald nach Fünf Uhr aber sey dieselbe gänzlich verschwunden gewesen.
2) Der Donner und das Gerassel sey halb aus Osten und Süden gekommen, und gerade in der Richtung, wie das Loch in der Erde gefunden worden.
3) Der Wind sey nur schwach gewesen und aus Nord-West gekommen;
4) das Loch in der Erde sey, wie man ganz deutlich gesehen habe, ganz frisch gewesen, indem, wenn es nur einige Stunden vorher entstanden wäre, es schon umher betrocknet gewesen seyn müſste,
5) eine Wärme sey an dem Stein gar nicht zu bemerken gewesen; wobei noch zu bemerken sey, daſs die Stelle etwas niedrig liege, und sogleich, wie Doerge mit dem Schäferstock gesucht, Wasser gekommen sey;

6) in der hiesigen Gegend fänden sich dergleichen Steine sonst gar nicht, und besonders zeichne sich dieser von den übrigen Feldsteinen durch seine schwärzliche Farbe und seine Schwere aus;

7) der Stein habe in derselben Richtung gelegen, wie das Loch gewesen, nämlich schräg und mit dem dicken Theil oben;

8) alle drei erkannten den ihnen jetzt wieder vorgezeigten Stein für denjenigen an, welchen sie in der angegebenen Art am Funfzehnten vorigen Monats aus der Erde geholt hatten;

9) bemerkten die Comparenten, dafs der Stein etwa eine Viertelstunde nachher, nachdem sie den Fall gehört, aus der Erde genommen sey.

Der Herr Doctor Widemann hieselbst, welcher bei dieser Vernehmung zugegen war, führte noch an, dafs er diesen Stein gewogen habe, und die ganze Schwere desselben vier und ein halb Pfund befunden.

Sämmtliche Comparenten haben die ihnen vorgelesene Verhandlung genehmigt und unterschrieben.

Dr. Widemann. Andreas Perlitz.
Christoph Herzberg.
Heinrich David Doerge.
Schneider. Schwarz.

Für die Richtigkeit der Abschrift
der Greffier *Schwarz.*

Noch bemerke ich, dafs der ganze Stein fünf Zoll Rheinl. lang war und sich in einer stumpfen Spitze endigte. Sein specifisches Gewicht betrug nach einem von mir gefundenen Mittelverhältnisse von mehreren kleineren Stücken 3,589.

Roloff.

II.

Analyse des Aërolithen von Erxleben bei Magdeburg.

Von

Christ. Friedr. BUCHOLZ.

Einleitung.

Zu den innerhalb wenigen Jahren, wahrscheinlich durch einen eignen höchst merkwürdigen Naturprozeſs erzeugten und aus der Luft herabgefallenen, vielen steinartigen Massen, hat sich auch der zu Erxleben, 4 Meilen westlich von Magdeburg, bei heiterm Himmel, unter einem sehr weit gehörten Getöse herabgefallene Stein gesellet. — Von diesem Steine, wurde mir durch die Güte meines Freundes, des als Chemiker rühmlichst bekannten Herrn Doctor Roloff, Landphysikus des Districts Magdeburg, ein hinreichend groſses Bruchstück zur Analyse gesandt. Die äussere Beschaffenheit dieses Steins ist folgende:

1. Mein die Gestalt eines unregelmässigen Kugelabschnittes habendes Bruchstück war mit einer braunschwarz, stellenweise ins Braune ziehende, gefärbten Rinde überzogen, die glanzlos war, zahlreiche gröfsere und kleinere Eindrücke und Erhabenheiten besafs und sich nur mäfsig rauh anfühlte.

2. Die Hauptmasse besafs eine hellaschgraue Farbe und ein ziemlich fein körniges Gefüge und bestand hauptsächlich aus einer dunkelgrauen und aus einer graulichweifsen Substanz, die beide ziemlich gleichförmig gemengt erschienen, jedoch sich selbst mit blosen Augen noch sehr deutlich von einander unterscheiden liefsen und von welchen die weifse quarzähnliche, den gröfsern Antheil des ganzen Steins auszumachen schien. Zwischen den beiden die Hauptmasse des Aerolithen von Erxleben bildenden Substanzen liefsen sich selbst ohne Lupe, doch deutlicher aber mit derselben, ziemlich häufige metallglänzende graue Theilchen erkennen, auch waren einzelne, jedoch sehr wenige, glasglänzende gelbe Körnchen durch Hülfe der Lupe wahrzunehmen und konnten bei genauerer Besichtigung deutlich als durch Eisenoxyd gefärbte Quarzkörner erkannt werden. — Mein Bruchstück zeigte ferner einen unebenen, rauhen, körnigen Bruch. Auf den dünnen Kanten und Splittern war es nicht bemerklich durchscheinend. Es war ziemlich leicht zerreiblich und in mehr oder weniger kleinere Körner zertheilbar, und gab beim Pulvern ein weifsgraues rauh anzufühlendes Pulver, aus welchem sich durch den Magnet ziemlich häufige Eisenkörner ausscheiden liefsen. Die Eigenschwere, oder das specifische Gewicht, unsers Aerolithen war = 3,5994. —

Analyse dieses Aerolithen.

Mechanische Vorbereitung des Aerolithen zur Analyse.

Zur vorhabenden Analyse des Aërolithen von Erxleben wurde eine Parthie des von der Rinde befreiten Steins in einem saubern gehärteten eisernen Mörser so mit Behutsamkeit gepulvert, dafs sich nichts vom Mörser abreiben konnte; welches bei der leichten Zerreiblichkeit desselben leicht zu bewirken war, und das Pulver immer durch ein feines Sieb abgesondert. Nachdem das Pulvern so weit fortgesetzt worden war als möglich, so blieben als Rückstand eine ansehnliche Menge unzerreibbarer Eisenkörner zurück. Diese wurden durch anhaltendes und behutsames Reiben im Agatmörser wieder genau mit dem übrigen Steinpulver gemengt und dieses Pulver zur Analyse aufgehoben.

a.

Von dem angeführten Aërolithenpulver wurden 800 Gran genau abgewogen und auf einem Stück geglätteten Kattunpapier so dünn als möglich ausgebreitet und durch Hülfe eines kräftigen, 3—4 Pfund Eisen ziehenden Magnets möglichst alles Eisen ausgezogen; welches durch oft wiederholtes Darüberhinfahren mit den Magnet über das Steinpulver in einer Entfernung von 3 Linien und zuletzt selbst durch unmittelbare Berührung bewirkt wurde. — Der vom regulinischen Eisen befreiete Pulverrückstand wurde jetzt, mit *A* bezeichnet, zum fernern Gebrauche einstweilen bei Seite gestellt.

Die durch den Magnet ausgeschiedenen Eisenkörner wurden zur völligen Absonderung noch me-

chanisch anhängender Quarzkörnchen u. dgl., die erstere weiſs färbten, noch so oft wiederholt durch den Magnet aufgezogen, bis zuletzt, bei einem neuen Aufziehen, nichts dem Magnete Unfolgbares zurückblieb, welches beim 12ten Aufziehen der Fall war. Die hiebei erhaltenen dem Magnete nicht folgsamen Theilchen wurden noch zu *A.* gegeben. Das durch den Magnet geschiedene reine Eisen betrug genau 45 Gran und wurde, mit *B* bezeichnet, zur weitern Untersuchung aufgehoben. Der sämmtliche nicht anziehbare Theil betrug noch 259, folglich waren durch die angeführte Arbeit 16 Gran verloren gegangen; und, wie der Augenschein lehrte, bestand dieser Verlust in feinpulverigen, dem Magnete nicht folgsamen Theilchen.

b.

30 Gran vom *B.* oder den Eisenkörnen des Aerolithen, als den Gehalt von 200 Gran des Steines an regulinischem Eisen, wurden in einem geräumigen Gläschen mit ½ Unze (durch 2 Drachmen destillirten Wassers verdünnten) Salzsäure von 1,170 Eigenschwere übergossen und das Ganze zur Auflösung des Eisens an einem kühlen Ort bei Seite gestellt. Da nach 16 Stunden sich noch keine bedeutende Einwirkung der Salzsäure auf das Eisen zu erkennen gab, so wurde die Auflösung vermittelst der Wärme des Sandbades befördert und zuletzt wurden in gleicher Absicht noch 2 Drachmen Salzsäure der Mischung zugesetzt. — Es blieb hiedurch ein geringer Rückstand. Das sich bei der Auflösung des Eisens entwickelnde Gas hatte einen schwachen Beigeruch von Schwefelwasserstoffgas.

Die gebildete Auflösung besafs eine merkliche lebhaft grüne Farbe und liefs demnach auf einen *Nickelgehalt* des Eisens schliefsen. Um diesen näher zu prüfen und abzusondern, wurde die Auflösung, durchs Abgiefsen und mehrmaliges Auswaschen mit destillirtem Wasser, von der geringen Menge Unaufgelösten getrennt, dieses (in einem Porzellanschälchen gesammelt und getrocknet) etwas mehr als 1⅝ Gran schwer befunden und als identisch mit A. diesem hinzugefügt.

Die Auflösung des Eisens wurde zur vollkommenen Oxydation desselben mit 1 Drachme Salpetersäure von 1,200 Eigenschwere vermischt und in einem geräumigen Glase im Sandbade bei gemässigtem Feuer durchwärmt, wodurch bei einem gewissen Punkte der Erhitzung Zersetzung der Salpetersäure, vollkommene Oxydation des Eisens und Aufwallen der Mischung durch sich entwickelndes Salpetergas Statt fand. Um sicher zu seyn, dafs alles Eisen vollkommen oxydirt sey, so wurde noch etwas Salpetersäure tropfenweise zu der siedenden Mischung hinzugefügt, wobei aber keine weitere Reaction, die auf noch stattfindende Oxydation des Eisens hätte schliefsen lassen, Statt fand.

Die entstandene Auflösung des salzsauren Eisenoxyds wurde nach Verdünnung mit der Hälfte Wasser zur Absonderung des Eisenoxyds und zur Aufgelösthaltung des Nickeloxyds mit reinem flüssigen Aetzammonium im Ueberschusse vermischt, das gefällte Eisenoxyd von der ammoniakalischen Flüssigkeit durch ein vorher mit destillirtem Wasser getränktes Filtrum getrennt und einigemal wiederholt der Nie-

derschlag mit destillirtem Wasser so wie das Filtrum selbst ausgewaschen.

Die sämmtlichen erhaltenen Flüssigkeiten, wovon die concentrirten ziemlich gesättigt blau erschienen, wurden nun bis auf zwei Drachmen in einer Porzellanschale verdunstet und hierauf zur Seite gestellt. Während des Erkaltens war die Auflösung zu einer festen Masse erhärtet, die in einem andern genau tarirten Porzellanschälchen (das in einem Schmelztiegel mit Sand umgeben stand) geglühet, bis sich nichts mehr verflüchtigte, einen geringen oben auf gelblichbraunen nach dem Boden des Schälchens zu schwärzlichgrauen Rückstand hinterliefs, der am andern Morgen, bis auf einen schwarzen unauflöslich sich darin befindenden Stoff, zerflossen war. — Mit wenigem Wasser wurde jetzt das Auflösliche vom Unauflöslichen geschieden, und alles auf ein genau tarirtes und hierauf mit Wasser befeuchtetes Filtrum gebracht. Das Filtrum wurde nebst dem Rückstand mit destillirtem Wasser ausgewaschen, hierauf scharf getrocknet, worauf es beim genauen Wägen einen Zuwachs von $1\frac{1}{8}$ Gran erhalten hatte. Die davon abfiltrirten Flüssigkeiten, aufs Neue in einem tarirten Schälchen verdunstet und geglüht, hinterliefsen einen $\frac{3}{4}$ Gran betragenden Rückstand, der am andern Morgen abermals feucht erschien. Er wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen, und durch ein gewogenes Filtrum das Unaufgelöste von dem Flüssigen getrennt. Dasselbe betrug nach dem Auswaschen und scharfen Trocknen des Filtrums beinahe noch $\frac{1}{4}$ Gran. Die von diesem Rückstande abfiltrirten Flüssigkeiten zeigten durch Reagentien

keinen Nickelgehalt, sondern einen Hinterhalt von Kalk.

Die durch das jetzt beschriebene Verfahren dargestellten fast 1 3/8 Gran betragende schwarzgraue Substanz gab durch ihr Verhalten gegen Salzsäure und Ammonium deutlich zu erkennen, dafs sie das von mir entdeckte eigene graue Nickeloxyd sey, welches ich bereits 1804 in Gehlens neuem allgemeinen Journal der Chemie 2. Band S. 282. u. ff. beschrieben habe. — Die 1 3/8 Gran graues Nickeloxyd können füglich als 1 Gran Nickelmetall in Rechnung gebracht werden, als in welchem Zustande das Nickel in Verbindung mit dem Meteoreisen gedacht werden mufs.

c.

170 Gr. der mit *A.* bezeichneten, kein regulinisches Eisen mehr enthaltenden Hauptmasse unsers Meteorsteins (was gleich ist 200 Aërolithenpulver nach Abzug des regulinischen Eisengehalts und 1 3/8 Gr. der bei der Auflösung des Eisens in Salzsäure unaufgelöst gebliebenen Hauptsubstanz) wurden in einem geräumigen Glase mit einer halben Unze Wasser zu einem homogenen Gemenge geschüttelt, dann in bestimmten Zwischenräumen nach und nach 1 Unze rauchender Salzsäure von 1,170 Eigenschwere hinzugefügt.

Augenblicklich nach dem Hinzufügen der ersten Portion Salzsäure zeigte sich eine lebhafte Reaction der Stoffe, wobei sich ein starker Geruch nach *Hydrothionsäure* unter Entwickelung von Gasblasen offenbarte. Diese Entwickelung des hydrothionsauren Gases währte beinahe so lange als die angeführte

Menge Salzsäure hinzugefügt wurde. Diese Dauer und die Lebhaftigkeit der Gasentwickelung deutete auf einen bedeutenden Antheil von *Schwefel-Eisen* u. s. f. hin. — Nachdem das Entwickeln der Gasblasen und mit ihnen der Geruch nach Hydrothionsäure abgenommen hatte, so wurde die Digestion, in welche das Gemenge zur stärkeren Reaction versetzt worden war, noch 6 Stunden fortgesetzt, während welcher Zeit weder Bildung von Schwefelwasserstoffgas, noch fast eine andere merkwürdige Erscheinung Statt fand. — Das saure Gemenge wurde jetzt mit soviel Wasser verdünnt, dafs das Ganze 6 Unzen betrug, hierauf zum Ablagern des Unaufgelösten ruhig bei Seite gesetzt, die völlig klare Flüssigkeit von letzterem abgegossen, durch ein tarirtes Filtrum geseihet, der unaufgelöste Rückstand mehrere Male mit reinem Wasser ausgewaschen, die sämmtlichen Flüssigkeiten auf das vorige Filtrum gebracht und der Rückstand endlich selbst mit den Wasser darauf gespült. Nachdem das Filtrum ebenfalls wohl ausgewaschen und nebst Inhalte scharf getrocknet worden war, so wurde letzterer hierauf möglichst vom Filtrum gesammelt, geglüht und 111 Gr. schwer befunden. Er hatte eine grauweifse Farbe, die auf der Oberfläche ins Bräunlichgelbe spielte. Das Filtrum hatte einen Zuwachs von 1 Gr. erhalten, woraus sich der sämmtliche Rückstand dieser Behandlung zu 112 Gr. ergab. — Jene 111 Gr. Rückstand wurden, mit *C.* bezeichnet, zur weitern Untersuchung einstweilen bei Seite gestellt.

Die erhaltene Auflösung und Abwaschflüssigkeiten *D.* wurden in einer Porzellanschale bis auf 2 Unzen verdunstet, der flüssige Rückstand hierauf in

ein geräumiges Mixturglas gegossen, und derselbe noch mit einigen Drachmen Wasser aus der Schale nachgespült. — Dem Ganzen wurden nun zur vollkommenen Oxydation des darin befindlichen Eisenoxyduls 2 Drachmen Salpetersäure von 1,200 Eigenschwere zugesetzt, die Flüssigkeit im Sandbade so lange erhitzt, als sich noch Salpetergasbläschen entwickelten, und bis sie vollkommen braunroth erschien. Hierauf wurde sie mit 8 Unzen destillirtem Wasser verdünnt, mit kohlenstoffsäuerlichem (unvollkommen kohlenstoffsaurem) Kali die überschüssige Säure neutralisirt; dann so lange eine Auflösung von kohlenstoffsaurem (vollkommen kohlenstoffsaurem) Kali hinzugefügt, als sich noch ein rothbraunlicher Niederschlag zeigte, und die nach einer Ruhe von wenigen Minuten über dem gelagerten Niederschlag sich zeigende klare Flüssigkeit durch noch hinzugefügtes kohlenstoffsaures Kali keinen Niederschlag mehr ausscheiden liefs.

Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, so wurde die überstehende klare Flüssigkeit auf ein tarirtes, hierauf mit destillirtem Wasser befeuchtetes Filtrum von ungeleimtem weifsen Druckpapier gebracht, der Niederschlag noch 2 Mal, jedes Mal mit 16 Unzen destillirtem Wasser ausgewaschen, die klare Flüssigkeit auf das vorige Filtrum gegeben, und zuletzt der Niederschlag selbst auf dasselbe gespült. — Nach vollkommenem Ablaufen wurde auch das Filtrum möglichst genau mit destillirtem Wasser ausgewaschen, und mit dem darauf befindlichen Niederschlag durch *E*. bezeichnet einstweilen aufgehoben.

Die sämmtlichen erhaltenen Flüssigkeiten wurden jetzt im Silberkessel bis auf wenige Unzen verdunstet, während welcher Verdunstung ein Niederschlag in Gestalt eines schweren, dichten, weissen Pulvers sich aussonderte, der nach 2 maligem Auswaschen mit einer hinreichenden Menge Wasser, getrocknet und ½ Stunde scharf rothgeglüht, auf das sorgfältigste gesammelt, 10 Gr. betrug und eine schmutzig röthlichweiſse Farbe besaſs. — Derselbe wurde fein gerieben, mit einer halben Unze Wasser in ein geräumiges Gläschen gebracht, und ihm unter öfteren Umschütteln so lange tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis sich der Niederschlag nicht mehr verminderte und nach anhaltendem Schütteln in die Auflösung getauchtes Lackmuspapier beim Trocknen bleibend stark geröthet ward, wobei ein flohbrauner, sich wie braunes Manganoxyd verhaltender, Rückstand blieb, der wohl ausgewaschen und geglüht ⅛ Gr. betrug und einen Hinterhalt von Gips zeigte. Aus der Auflösung aber schoſs beim Verdunsten in einem Porzellanschälchen nach dem Erkalten lauteres Bittersalz an, das in wenig Wasser aufgelöst, einige unwägbare Gipskrystalle hinterlieſs, wodurch sich nun die bei diesem Verfahren gefundene Bittererde zu 9 ⅞ Gr. ergiebt.

d.

Die in *c.* von der Bittererde getrennten sämmtlichen Salz- und Abwaschflüssigkeiten wurden jetzt auf einen Hinterhalt eines erdigen Stoffes durch reine Aetzkaliflüssigkeit geprüft, wodurch sich ein nicht unbedeutender und aufgequollen erscheinender, weiſser Niederschlag zeigte, den ich für eine leichtere

Bittererde hielt. — Um den Niederschlag dichter zu machen, und desto leichter von der Flüssigkeit absondern zu können, so wurde solcher mit der Flüssigkeit ½ Stunde in der Silberpfanne gekocht, hierauf durch ein tarirtes Filtrum von der Flüssigkeit getrennt, wiederholt mit destillirtem Wasser nebst dem Filter ausgewaschen, getrocknet und hierauf ¼ Stunde rothgeglüht und nun 18 ½ Gr. schwer befunden. Er stellte ein weißes Pulver dar. Dieses wurde, (ganz nach der beim ersten, als Bittererde befundenen, Niederschlag angewandten Verfahrungsart) mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und aufgelöst, welches vollkommen erfolgte. Die erhaltene Auflösung lieferte durch gehöriges Verdunsten und Abkühlen lauteres Bittersalz, das beim Wiederauflösen eine Spur Gips hinterließ, woraus sich sonach der Bittererdegehalt der 2ten Fällung zu 18 ½ Gr. ergab, der durch die Vermehrung des Filters um 1 Gr. kohlenstoffsaurer Bittererde auf 19 Gr. in Summa zu setzen ist.

Die vom letzteren Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeiten wurden mit Salzsäure neutralisirt und nun auf einen Hinterhalt irgend eines metallischen Stoffes durch Wasserstoffschwefel - Ammonium geprüft, wodurch sich jedoch nur ein reiner weißer Schwefelniederschlag zeigte, so daß selbst nach einigen Stunden in denselben keine dunkelgefärbten Flocken konnten erkannt werden.

e.

Der in c. erhaltene braune, mit *E.* bezeichnete, Niederschlag wurde jetzt in noch feuchtem Zustande durch ein hörnernes Löffelchen möglichst vom Filter entfernt und in der Absicht etwa dabei befindli-

che Thonerde zu trennen in eine Silberpfanne mit 1 ½ Unze reiner Aetzkaliflüssigkeit, die 300 Gr. trocknem Aezkali gleich war, übergossen. Unter Sieden und fortwährendem Umrühren mit einem blanken eisernen Spatel, und bis zum anfangenden Trokenwerden wurde das Ganze verdunstet, dann mit einigen Unzen destillirten Wassers wieder aufgeweicht, der braunrothe Rückstand von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, derselbe 2 Mal (jedes Mal mit 12 Unzen Wasser) ausgewaschen und durch Hülfe von etwas destillirtem Wasser auf das vorige Filter gesammelt. Nachdem alle Flüssigkeit abgelaufen und das Filter einigemal mit destillirtem Wasser noch ausgelaugt worden war, so wurde der Rückstand nebst Filtrum möglichst ausgetrocknet, ersterer ½ Stunde rothgeglüht und 27 Gr. schwer befunden, wozu noch ein Zuwachs des Filtrums von 1 ½ Gr. kommt. Dieser Rückstand wurde, mit *F.* bezeichnet, zur weiteren Untersuchung einstweilen bei Seite gestellt. Die sämmtlichen abfiltrirten Flüssigkeiten hingegen wurden, um einen darin aufgelösten Stoff abzusondern, zuerst mit reiner Salzsäure neutralisirt, hierauf mit kohlenstoffsäuerlichem Natron übersetzt, und alsdann das Ganze in einer saubern Glasretorte bis auf 6 Unzen Flüssiges abdestillirt. In der so concentrirten Salzlauge zeigte sich ein leichter, theils am Boden schwebender, theils oben aufschwimmender erdiger Stoff abgesondert. Dieser wog, durch ein Filtrum von der Flüssigkeit getrennt und geglüht, 1 Gr. und verhielt sich wie eisenoxydhaltige Thonerde.

f.

Jener in *e.* abgeschiedene mit *F.* bezeichnete 27 Gr. brauner Stoff wurde durch gelinde Digestion

in ½ Unze Salzsäure von 1,170 Eigenschwere aufgelöst, welches vollkommen erfolgte. Hierauf wurde die entstandene Auflösung mit 4 Unzen destillirten Wassers verdünnt und erhitzt; alsdann mit kohlenstoffsäuerlichem Natron die überschüssige Salzsäure neutralisirt; ferner, so lange als noch ein Niederschlag erfolgte und bis die Flüssigkeit völlig wasserklar erschien, wurde eine Auflösung des benzoesauren Natrons hinzugefügt, der entstandene hellrothbräunliche Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und noch 2 Mal mit genugsamem destillirten Wasser ausgewaschen und auf das vorige Filtrum zurückgegeben, so wie auch das Filtrum möglichst mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Die sämmtlichen hiebei gewonnenen Flüssigkeiten wurden jetzt mit kohlenstoffsäuerlichem Natron übersetzt; allein weder hierdurch noch durch ½ Unze Aetzkaliflüssigkeit wurde der geringste Niederschlag bewirkt. Es wurde demnach sämmtliches Flüssige im saubern Silberkessel bis auf 8 Unzen bei lebhaftem Feuer verdunstet; wodurch sich am Ende der Arbeit eine ziemliche Portion ausgeschiedener graulicher Flocken zeigten, die durch ein Filtrum auf die in dieser Abhandlung oft angeführte Art geschieden wurden, und nach dem genauesten Auswaschen, Trocknen, Absondern vom Filtrum und einem halbstündigen Rothglühen 1 ¼ Gr. betrugen, und eine graucaffeebraune Farbe besaßen; das Filtrum hatte hierbei einen Zuwachs von ¼ Gr. erhalten. Diese 1 ¼ Gr. wurden in einem Calcedonmörser zu einem sehr feinen Pulver zerrieben, hierauf mit einer hinreichenden Menge Wasser in ein Gläschen gebracht. Denselben wurden sodann 15 Tropfen verdünnte, fast 4 Tropfen concen-

trirter gleichkommende Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln allmählig hinzugefügt, wobei das Gemisch den beabsichtigten Ueberschufs von Säure erhielt. Nachdem das Gemisch noch einige Minuten unter schwachem Erwärmen geschüttelt worden war, so wurde es auf ein kleines tarirtes, mit destillirtem Wasser befeuchtetes Filtrum gegeben, dieses nebst dem Rückstande darauf wohl ausgewaschen und sämmtliche Flüssigkeit bis zur Trockenheit verdunstet, wodurch ein dem Bittersalz völlig gleichschmeckender Rückstand blieb, der, mit wenigen Tropfen destillirten Wassers übergossen, sich völlig wieder auflöste, ohne den geringsten Rückstand von Gips zu hinterlassen. Das Filtrum hatte nach sehr scharfem Trocknen einen Zuwachs von $\frac{3}{4}$ Gr. erhalten. Die demselben anhängende, dessen Gewichtszunahme verursachende flohbraune Materie, wurde möglichst von ihm abgeschabt, in ein kleines Gläschen gebracht und mit 10 Tropfen rauchender Salzsäure übergossen; wobei sich, unter Entwickelung von oxydirter Salzssäure, eine anfangs braune, dann ins Gelbliche schielende Flüssigkeit bildete, die selbst durchs Erwärmen nicht entfärbt wurde, zum Beweis, dafs sich in jenen $\frac{3}{4}$ Gr. ein Hinterhalt von Eisenoxyd befinde. Zugleich zeigten sich in der Flüssigkeit einige wenige ungefärbte, gallertartige Flöckchen, die eine Spur von Kieselerde nicht verkennen liefsen. Demnach zerfallen jene, 1 $\frac{1}{2}$ Gr. ausgeschiedene Materie in $\frac{3}{4}$ Gr. Bittererde und $\frac{3}{4}$ Gr. eisenoxydhaltiges braunes Manganoxyd mit einem Hinterhalte von Kieselerde. Rechnen wir noch zu den 27 Gr. der untersuchten braunen Materie, die am Filtrum hangen gebliebenen 1 $\frac{1}{2}$ Gr. und nehmen

wir nun anstatt der ⅝ Gr. Zuwachs des letzten Filtrums ⅛ Gr.; so betrüge das auf die angeführte Art von jenen 28 ½ Gr. Geschiedene 2 Gr., welche nahe aus 1 Gr. Bittererde und 1 Gr. eisenoxydhaltigem braunen Manganoxyd mit einem Hinterhalt von Kieselerde beständen, woraus sich der Eisenoxydgehalt jener 28 ½ Gr. zu 26 ½ Gr. bestimmen läſst.

g:

Die nach der Ausziehung mit Salzsäure in *c*. zurückgebliebene mit *C*. bezeichnete 111 Gr. schwere körnig sandig anzufühlende Materie wurde nach und nach zu einer im Silbertiegel siedenden 300 Gr. Aetzkali gleichen Aetzkaliflüssigkeit getragen, welches jedesmal unter lebhaftem Aufwallen der Lauge geschah. Hierauf wurde das Ganze bei gemäsigtem Feuer zur Trockenheit verdunstet; alsdann in glühenden Fluſs versetzt, doch so, daſs das Gemenge nur muſsartig floſs, und unter öfterem schnellen Umrühren mit einem blanken eisernen Spatel eine halbe Stunde darin erhalten. — Nach dem Abkühlen wurde die geschmolzene Masse mit einigen Unzen destillirten Wassers und durch Hülfe der Wärme aufgeweicht, hierauf in eine geräumige Porzellanschale gebracht, und der Tiegel durch wiederholtes Auswaschen möglichst von seinem Inhalte befreiet und sämmtliche Flüssigkeiten in die Porzellanschale nachgegossen. Jetzt wurde zur Neutralisirung und Uebersetzung mit Säure so lange Salzsäure unter Umrühren mit einem porzellanenen Spatel hinzugefügt, bis sämmtliche Flüssigkeit nicht nur wieder fast völlig klar geworden war, sondern auch merklich sauer erschien. Hierauf wurde das Ganze im Sandbade bei

mäfsiger Wärme zur staubigen Trockenheit verdunstet, durch ein porzellanenes Pistell zu einem Pulver zerrieben, dieses in ein 20 Unzen Wasser zu fassen fähiges Glas gebracht, das am Spatel, Pistell und Porzellanschale noch hangende mit der nöthigen Menge Wasser vollkommen abgespült und zu dem Pulver ins Glas gegeben, der Mischung im Glase ½ Unze rauchende Salzsäure zugethan, alsdann im Sandbade ½ Stunde einer bis ans Sieden gränzenden Hitze unter öfterem Umschütteln ausgesetzt, in der Absicht die durchs Verdunsten der Salzmasse zur Trockenheit etwa in salzsaure Alaunerde mit Ueberschufs an Erde verwandelte salzsaure Alaunerde wieder auflöslich und dadurch von der Kieselerde abscheidbar zu machen. Hierauf wurde der Mischung so viel destillirtes Wasser hinzugefügt, als zur beinahigen Anfüllung des Glases, worin sie befindlich war, gehörte.

Zum Ablagern der Kieselerde wurde jetzt das Glas nebst Inhalte ruhig 18 Stunden hingestellt, alsdann die über der abgesetzten Erde stehende Flüssigkeit auf ein gewogenes Filtrum abgegossen, hernach aufs Neue so viel frisches Wasser, als vorher Flüssigkeit damit in Berührung stand, auf den erdigen Rückstand gegossen, alles aufs beste umgeschüttelt, nach gehöriger Absetzung der Kieselerde die überstehende Flüssigkeit abermals auf das vorige Filtrum genommen, und endlich auch durch die nöthige Menge Wasser der erdige Rückstand selbst auf das Filtrum gesammelt, solches möglichst ausgewaschen und scharf getrocknet, die Erde aufs genaueste davon getrennt, in einem saubern hessischen Schmelztiegel ½ Stunde scharf roth geglüht und nach

dem Abkühlen 70 Gr. schwer befunden. Das scharf ausgetrocknete Filtrum hatte einen Zuwachs von 1 Gr. erhalten. Der 71 Gr. betragende Stoff verhielt sich wie Kieselerde.

h.

Die von der Kieselerde in *g*. abgesonderten sämmtlichen Flüssigkeiten wurden durch kohlenstoffsäuerliches Natron nicht nur neutralisirt, sondern es wurde selbst ein bedeutender Ueberschuſs an Natron hinzugefügt, hierauf im Silberkessel bei lebhafter Hitze bis zur Hälfte eingedickt. Sodann wurde das Uebergebliebene wieder in ein schickliches Glas zurückgebracht, der Kessel mit etwas Wasser aufs Beste ausgespült und das Flüssige zu dem 1sten gegeben; nach ruhigem Ablagern des hellbräunlichen Niederschlags die überstehende Flüssigkeit möglichst rein abgegossen, der Rückstand nochmals mit gleicher Menge Wasser als die abgegossene Flüssigkeit betrug ausgewaschen, und nach einiger Zeit die Flüssigkeit abermals von dem abgesonderten Niederschlage abgegossen und der Niederschlag, mit *G*. bezeichnet, einstweilen bei Seite gestellt.

Den klaren Flüssigkeiten wurde so lange tropfenweis Aetzkaliflüssigkeit hinzugefügt, als sich noch der dadurch bewirkte, in wenigen weiſsen Flocken bestehende, Niederschlag zu vermehren schien, und die Flüssigkeit lebhaft auf Gilbwurzelpapier alkalisch reagirte. Dieses Gemenge wurde zur ruhigen Absetzung des Niederschlags einige Zeit hingestellt; als dieses geschehen, die klare Flüssigkeit vom Niederschlag abgegossen, der mit *H*. bezeichnet einstweilen bei Seite gestellt wurde. Die Flüssigkeit

wurde mit reiner Salzsäure neutralisirt und einige Tropfen Wasserstoff-Schwefelammonium hinzugefügt, wodurch sich nichts als ein gleichförmiger weifser Schwefelniederschlag bildete, der binnen einigen Tagen als ein weifser Schwefelniederschlag sich am Boden absonderte, zum Beweis der gänzlichen Abwesenheit metallischer Stoffe in der letztern Abwaschflüssigkeit.

Jetzt wurden die breiartigen Niederschläge *G.* und *H* in ein Silberpfännchen gebracht, Aetzkalilauge von 1 Unze Aetzkaligehalt zugesetzt, alles bei mafsigem Feuer zur Trockne eingedickt, hierauf die trockne Masse mit 8 Unzen destillirtem Wasser wieder aufgeweicht, in ein Glas gethan und alsdann das noch Anhangende vermittelst etwas Wasser aus dem Pfännchen gespült. — Nachdem sich die alkalische Flüssigkeit völlig klar über den sich am Boden sammelnden rothbraunen Niederschlag befand, so wurde sie behutsam abgegossen, eine gleiche Menge destillirtes Wasser auf den Rückstand gegeben, und dadurch solcher ausgewaschen, die Flüssigkeit abermals von dem abgelagerten Satze auf ein gewogenes und mit Wasser befeuchtetes Filtrum gebracht und endlich der Satz selbst mit der nöthigen Menge Wasser auf das Filtrum gespült, dieses wohl ausgewaschen, scharf getrocknet und das darauf befindliche Pulver 1 Stunde rothgeglüht und in diesem Zustande 33 Gr. schwer befunden. Das Filtrum hatte ¼ Gran Zuwachs. Jene 33 Gran wurden, mit *J.* bezeichnet, einstweilen zur weitern Untersuchung bei Seite gestellt.

Die von dem braunrothen Niederschlage abfiltrirten alkalischen Flüssigkeiten wurden mit reiner

Salzsäure neutralisirt, hierauf mit kohlenstoffsäuerlichem Natron in bedeutender Menge übersetzt, und bis auf den 4ten Theil bei lebhafter Wärme im Silberkessel eingedickt; alsdann in ein passendes Glas ausgegossen, der Kessel möglichst mit Wasser ausgespült und die Flüssigkeit zur Ablagerung des ausgeschiedenen flockigen Niederschlags mehrere Stunden ruhig an einen Ort hingestellt. Die völlig klare Flüssigkeit wurde alsdann möglichst vom Satze abgesondert, letzterer nochmals mit 8 Unzen destillirten Wassers ausgewaschen; nach Abgiefsung des gröfsten Theils der über dem Satze befindlichen klaren Flüssigkeit durch ein gewogenes Filtrum wurde zuletzt auch die am Boden befindliche Materie durch Hülfe einer gehörigen Menge Wassers auf das Filtrum gespült, letzteres möglichst ausgewaschen und nebst Inhalte scharf ausgetrocknet. Dieser dann, möglichst genau vom Filtrum getrennt und 1 Stunde roth geglüht, betrug 3 ¼ Gr. und das Filtrum hatte einen 4tel Gr. Zuwachs erhalten.

Diese 3 ¼ Gr. erdigen Stoffes wurden in einem Calcedonmörser zu einem feinen Pulver zerrieben, in ein kleines schmales Gläschen, in welches vorher 5 Tropfen reine Schwefelsäure auf den Boden gegossen worden waren, ohne die Wände damit zu beschmutzen, geschüttet, hierauf noch 15 Tropfen derselben Säure hinzugefügt, das Gemenge gerüttelt, hierauf einige Minuten über glühenden Kohlen erhitzt, wobei sich die gewöhnlichen Erscheinungen des Erhitzens und Aufschwellens der Masse bei der Vereinigung der Säure mit der Erde deutlich äufserten, und das Ganze plötzlich eine feste Masse bildete. Ihr wurde fast soviel Wasser zugesetzt, als das Gläs-

chen fassen konnte, und die Auflösung durchs Erwärmen befördert, die auch vollkommen erfolgte. Nun fügte ich derselben zur Alaunbildung kohlenstoffsäuerliches Kali so lange hinzu bis die Auflösung sich zu trüben anfing, alsdann wurde der Auflösung wieder die nöthige Menge Schwefelsäure beigesetzt, die Flüssigkeit durchs Verdunsten in einer Porzellanschale zum Krystallisationspunkt gebracht, und in den Keller zum Krystallisiren gestellt; worauf sich nach 16 Stunden aufser Krystallen von überschüssigem schwefelsauren Kali reine Alaunkrystalle gebildet hatten, so dafs demnach jene 5 ½ Gran für reine Alaunerde zu halten sind.

i.

Jener in *h.* gewonnene und mit *J.* bezeichnete 35 Gr. schwere Rückstand wurde im Calcedonmörser zu einem feinen Pulver zerrieben, dieses in einem 3 Unzen-Glase tropfenweise mit ½ Unze rauchender Salzsäure in Berührung gesetzt, wobei sich eine lebhafte Wärmeentwickelung zeigte, und deutlich die Entwickelung oxydirter Salzsäure zu erkennen war. Nach einem angewanndte, einige Minuten dauernden, Erwärmen hatte sich alles bis auf einige gallertartige Flocken aufgelöst. Zur Abscheidung dieser von der braunrothen Auflösung wurde letztere noch mit 2 Unzen destillirtem Wassers verdünnt, einige Minuten ruhig hingestellt, während dessen sich jene Flocken zu Boden gesetzt hatten, worauf sie durch behutsames Abgiefsen von der Auflösung gesondert wurden. Zwei Mal, jedes Mal durch 2 Unzen Wasser, wurde der Rückstand ausgewaschen und von den Flüssigkeiten auf die

vorhin angeführte Weise getrennt, worauf die letzteren zu der erstern Flüssigkeit gebracht wurden. Endlich wurde der Satz selbst mit wenigen Drachmen Wasser in ein kleines flaches Porzellanschälchen gespült, die nach einiger Ruhe obenaufschwimmende helle Flüssigkeit davon ab zu der vorigen gegossen, und der Rückstand in gedachter Schale getrocknet, hierauf geglüht und als 2 Gr. eisenoxydhaltige Kieselerde befunden.

Die von letztern abgesonderte Auflösung und sämmtliche Flüssigkeiten wurden jetzt mit Aetzammoniak neutralisirt, hierauf benzoesaures Natron so lange hinzugefügt, als noch ein Niederschlag erfolgte und bis die Flüssigkeit völlig wasserklar erschien; der entstandene Niederschlag durch ein Filtrum vom Flüssigen getrennt, nochmals vom Filtrum ins vorige Glas zurückgebracht, mit soviel Wasser als die Flüssigkeit vorher betrug, ausgewaschen, und endlich auf dem vorigen Filtrum gesammelt. Alle hievon erhaltenen Flüssigkeiten wurden in einen Silberkessel gegossen, eine Unze kohlenstoffsäuerliches Natron hinzugefügt und alles bis zur Hälfte bei lebhaftem Feuer eingedickt. Sogleich nach dem Auflösen des Natrons zeigte sich ein leichter weifser Niederschlag. Um noch einen Antheil Kohlenstoffsäure, die noch einen Antheil Bittererde etwa aufgelöst halten könnte, unthätig zu machen, wurden 2 Drachmen Aetzkaliflüssigkeit, welche $\frac{2}{3}$ Aetzkali enthielt, hinzugefügt, und das Ganze noch einige Zeit im Sieden erhalten, wodurch der weifse Niederschlag eine bräunlich weifse Farbe annahm.

Sämmtliche Flüssigkeiten wurden jetzt in ein sauberes Glas ausgegossen, der Kessel möglichst mit

dem Wasser ausgespült, und diese Flüssigkeit der übrigen zugegeben. Nach 2 stündigem Stehen, als sich der Niederschlag völlig abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit davon getrennt und auf ein gewogenes Filtrum gebracht, der Rückstand mit einer der abgegossenen Flüssigkeit gleichen Menge Wassers abgewaschen, nach Ablagerung des Niederschlages die Flüssigkeit abermals auf das vorige Filtrum gegossen, und endlich der Rückstand selbst auf dasselbe gespült, alsdann diese wohl ausgewaschen, scharf nebst dem Inhalte ausgetrocknet, und endlich dieser, davon gesondert, eine halbe Stunde scharf geglüht. Er wurde 18 ¼ Gr. schwer befunden, und hatte eine braunröthlichweiſse Farbe. Das scharf getrocknete Filtrum hatte einen Zuwachs von 1 ¼ Gr. erhalten.

Die abfiltrirten Flüssigkeiten wurden noch durch alle mögliche wirksame Reagentien auf einen Gehalt an Erden oder Metalloxyden geprüft, allein ohne die geringste Spur davon zu zeigen; hingegen zeigte sich ein Ueberschuſs von Benzoesäure darin.

Jene 18 ¼ Gr. wurden fein gerieben in ein 2 Unzen Gläschen gebracht, und tropfenweise ward nun verdünnte Schwefelsäure, die ¼tel concentrirte enthielt, hinzugefügt, so lange bis nach anhaltendem Schütteln das Lackmuspapier endlich bleibend roth gefärbt wurde. Die hiebei erfolgte ungewöhnlich starke Erhitzung, welche mit gewöhnlicher gebrannter Bittererde, die ich bei dem aufgelösten Stoffe vermuthete, nicht stattfindet, lieſs mich einen Antheil von Aetzkalk dabei vermuthen. Als nun auf die angeführte Art die hiezu fähigen Stoffe durch die Schwefelsäure neutralisirt worden waren, so wurde

zur Verdünnung der Auflösung und leichtern Absonderung derselben von dem unaufgelösten Stoff und zur Auflösung des etwa gebildeten schwefelsauren Kalks die Mischung zu 6 Unzen destillirten Wassers gegossen, und das Ganze einige Zeit geschüttelt, hierauf zum Absatze des braunen Rückstands einige Zeit ruhig hingestellt, die klare Flüssigkeit durch ein gewogenes Filtrum von letzterem abgesondert, derselbe nochmals mit 8 Unzen destillirten Wassers ausgewaschen, die Flussigkeit davon abgegossen und auch filtrirt und endlich der unaufgelösete Rückstand selbst durch Hülfe wenigen Wassers auf das Filtrum gespült, dieses wohl ausgewaschen und scharf getrocknet. Es hatte einen Zuwachs von ½ Gr. erhalten, der in einem flohbraunen Manganoxyde bestand.

Die vom Manganoxyd abfiltrirten Flüssigkeiten wurden in einem wohlglasurten Schälchen bis auf 1½ Unzen verdunstet, wobei sich eine ziemliche Portion Gips in kleinen zarten Spiefschen aussonderte. Die verdunstete Flussigkeit wurde zu besserer Absonderung des noch aufgelösten Gipses in den Keller zum Erkalten hingestellt, die überstehende Flussigkeit hierauf vom Gips getrennt, derselbe auf einem Filtrum gesammelt, gewaschen und getrocknet, alsdann 4 Gr. schwer befunden.

Die gesammelten Flüssigkeiten, welche vom Gips getrennt worden waren, wurden zum Krystallisationspunkte verdunstet, hierauf an einen kuhlen Ort hingestellt, wodurch die ganze Masse zu Bittersalzkrystallen anschofs. Durchs Auflösen derselben in wenigem kalten Wasser, Abgiefsen der Auflösung und Trocknen des Ruckstandes, wurde noch ¾ Gran

Gips gewonnen, wodurch dessen sämmtliche Menge auf 4 ½ Gran steigt.

Sonach zerfallen jene 53 Gran oder (mit dem am Filtrum hangen gebliebenen ¾ Gran), 53 ¾ Gr. nahe in 12¼ Gr. Eisenoxyd, 17½ Gr. Bittererde, 1½ Gr. Kalk, ½ Gr. braunes Manganoxyd und 2 Gr. eisenoxydhaltige Kieselerde.

k.

Zur Darstellung eines möglichen Chromgehaltes, welchen einige in andern Aërolithen wollen gefunden haben und namentlich Laugier zuerst aufgefunden zu haben vorgiebt, wurden, nach dessen Verfahrungsart, die derselbe 1806 in den Annales du Museum d'histoire naturelle T. 7. p. 92. beschrieben hat, 100 Gran unsers fein gepulverten Aëroliths mit 1½ Unzen reiner, 300 Gran trocknes Aetzkali enthaltenden, Aetzkaliflüssigkeit in einem Silbertiegel erhitzt, zur Trockenheit eingedicht und endlich 1 Stunde lang im breiigen Flusse erhalten, wobei folgende Erscheinungen Statt fanden: sobald die Mischung heifs wurde, so fand Reaction Statt und es bildete sich eine immer gesättigter werdende gelbgrüne, sich wie eine Schwefelkalilauge verhaltende Flüssigkeit, welche die Wände des Tiegels sehr stark schwärzte. Eine Erscheinung, die deutlich den bedeutenden Schwefelgehalt, der nur mit einem Antheil Eisen verbunden seyn konnte, verrieth.

Die geglühte Masse wurde nun mit 16 Unzen Wasser aus dem Tiegel losgeweicht, durchs Filtrum von den unauflöslichen Theilen getrennt, und diese nebst dem Filtrum wohl ausgewaschen. Zu der etwas gelblichen Flüssigkeit wurden nun, zur gröfsern Ver-

dünnung, um dadurch die Ausscheidung der Kieselerde beim Neutralisiren zu verhindern, noch 52 Unzen destillirtes Wasser hinzugegeben und endlich die alkalische Lauge mit der reinsten Salpetersäure so neutralisirt, dafs etwas Salpetersäure im Ueberschusse zugegen war. Zu dieser Flüssigkeit ward etwas von einer möglichst gesättigten Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls hinzugefügt, worauf sich Folgendes zu beobachten darbot: sobald die Quecksilbersalzauflösung hinzugefügt worden war, so erfolgte allmählig eine geringe Trübung durch einen sich ausscheidenden weifsen Niederschlag; allmählig vermehrte sich dieser und endlich senkte er sich schwarz gefärbt zu Boden. Aufs genaueste von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet und in einem Schmelztiegel ½ Stunde rothgeglüht verhielt er sich wie salzsaures Quecksilberoxydul, welches durch den Einflufs des Lichtes eine theilweise Zerlegung und dadurch Schwärzung erlitten hatte, und vollkommen bis auf eine nicht wägbare Spur kohligen Stoffes verflüchtigte, ohne Chromoxyd zu hinterlassen.

Dieser ungünstige Erfolg der Chromabscheidung, welcher wegen der beim Schmelzen des Fossils mit Kalilauge stattgefundenen Wasserstoffschwefelkalibildung, welches die Chromsäure desoxydiren konnte, wenn solche zugegen gewesen wäre, vorauszusehen war, lehrte übrigens doch, dafs unser Fossil auch Salzsäure enthalte.

Um der Hydrothionkalibildung und deren hindernden Einwirkung auf die Chromausscheidung aus unserm Aerolithen zu entgehen, so wurde das erzählte Verfahren folgendermassen abgeändert.

finden, dafs fast so viel Schwefel als der besagte Verlust beträgt, erfordert wird, um die in den $58\frac{3}{4}$ Eisenoxyd enthaltenen $27\frac{1}{3}$ Gran Eisen in Schwefeleisen zu verwandeln; nämlich $16\frac{2}{10}$ Gran; denn wenn 100 Gran Eisen zur Umwandlung in Schwefeleisen 60 Gran Schwefel, nach Proust, Gehlen und Bucholz erfordern, so müssen $27\frac{1}{3}$ Gran Eisen $16\frac{2}{10}$ Gran Schwefel zu gleicher Veränderung haben. — Rechnen wir jetzt die gefundenen Bestandtheile zusammen, so finden wir einen kleinen Ueberschufs von $\frac{17}{60}$. —

Nehmen wir jedoch an, dafs sich einige Procente Eisen als Oxyd, oder Oxydul, vielleicht in Verbindung mit Kieselerde bei unserm Aerolithen befunden haben, so fallt auch dieser geringe Ueberschufs hinweg. Nach dieser Voraussetzung scheint es höchst wahrscheinlich zu seyn, dafs der Aërolith von Erxleben enthalte in 200 Theilen:

28,500 Theile dehnbares regulinisches, 1 Gran Nickelmetall enthaltendes, Eisen.
43,250 Th. Schwefeleisen inclusive einiger Grane Eisenoxyd oder Eisenoxydul.
47,375 Th. Bittererde.
73,250 Th. Kieselerde.
4,500 Th. Alaunerde mit einem Hinterhalte von Eisenoxyd.
1,500 Th. Kalk.
1,625 Th. Manganoxyd flohbraunes.
? Th. Salzsäure.

Summa 200,000 Theile.

Diesem nach werden 100 Theile unsers Aërolithen enthalten:

14,2500 Theile dehnbares regulinisches Eisen, das ½ Theil Nickelmetall enthält.
21,6250 Th. Schwefeleisen u. s. w.
23,6875 Th. Bittererde.
36,6250 Th. Kieselerde.
2,2500 Th. Alaunerde u. s. w.
0,7500 Th. Kalk.
0,8125 Th. Manganoxyd.
? Th. Salzsäure.

Summa 100,0000 Theile.

2) Es ergiebt sich, daſs die in *C.* angewandte Methode die Bittererde von den übrigen in der Auflösung befindlichen Stoffen, durch Fällung mit vollkommen kohlensaurem Kali und Verdunsten der vom Niederschlag abgesonderten Flüssigkeiten auszuscheiden, mangelhaft sey und groſse Vorsicht erfordere, um nicht in diesem Punkte in Irrthümer zu gerathen; denn erst durch Zusatz von Aetzkaliflüssigkeit zu der angeführten Flüssigkeit in *d.* wurde der gröſsere Theil der Bittererde noch abgeschieden.

3) Die im Aerolithen von Erxleben befindlichen Stoffe sind zum Theil so wenig innig vereinigt, daſs schon die Digestion mit verdünnter Salzsäure einen sehr groſsen Theil davon aufzulösen fähig ist, welches der Fall nicht, wenigstens nicht in dem Grade seyn könnte, wenn das Gegentheil Statt fände.

4) Der Aërolith von Erxleben enthält kein Chrom, oder doch nur in sehr geringer schwer darzustellender Menge.

5) Es ist weit schwieriger und erfordert weit mehr Arbeit jeden Bestandtheil eines Minerals zusammengesetzter Art bei einer Analyse vollständig darzustellen, als man sich gewöhnlich vorstellt; denn es finden sich noch oft Antheile in den Abwaschflüssigkeiten u. dgl. aufgelöset, wo man es gewöhnlich nicht vermuthet und nach der Theorie nicht vermuthen sollte.

Nachschreiben des Herausgebers.

Man findet auch eine Analyse dieses Meteorsteisteines vom Herrn Professor *Stromeyer* in *Gilberts* schätzbaren Annalen der Physik 1812. St. 9. S. 105. Die Resultate jener Analyse, weichen von den hier von *Bucholz* angegebenen in einigen bedeutenden Punkten ab, indem Herr Professor Stromeyer auch Natron 0,741 erhielt, wovon schon B. 6. S. 525. d. J. die Rede war, und Chromoxyd 0,246, wornach, wie wir so eben sahen, Bucholz vergeblich suchte.

Bei so genau arbeitenden Chemikern, wie Bucholz und Stromeyer sind, wäre es unpassend, aus der Abweichung der von ihnen erhaltenen Resultate geradezu auf einen Irrthum des einen, oder des andern schliefsen zu wollen. Vielmehr kann die Ursache dieser Verschiedenheiten in der Natur des Steines selbst liegen. So schrieb mir auch *Neumann*, dafs die Resultate seiner Analyse der meteorischen Eisenmasse zu Ellbogen bedeutend von der durch Klaproth B. 5. S. 1. dieses Journals mitgetheilten abweichen und dafs er die seinige eben darum noch mehrmals wiederholen werde; Klaproth fand nam-

lich 2,5 Procent Nickel, während Neumann 5,03 fand. Indeſs fügt letzterer hinzu (der davon auch in einer zu Prag erscheinenden Zeitschrift *Hesperus* N. 55. spricht) „ich halte es für wahrscheinlich, daſs nicht in allen Theilen der Masse der Nickel gleichförmig vertheilt ist. Dieses macht die blätterige Form derselben und der Umstand wahrscheinlich, daſs wenn ein Stück von dieser Masse polirt und dann mit Scheidewasser geätzt wird, sich, wie Herr *von Widmannstädten* an der Agramer und andern Massen dieser Art zuerst bemerkte, auf der Oberfläche Figuren von röthlicher Farbe zeigen, die vielleicht von einer ungleichen Vertheilung des Nickels herrühren." — Auf ähnliche Art weichen auch die Analysen unsers Meteorsteins von Erxleben in der Bestimmung des Nickelgehaltes ab, indem Stromeyer 1,579 p. C. metallischen Nickel fand. Das specifische Gewicht der von ihm untersuchten Stücke bestimmte Stromeyer 3,6132 bis 3,61525, während Bucholz es bei den seinigen auf 3,5994 bestimmte und Roloff es 3,589 fand.

Nun ist es aber durch die treffliche Abhandlung Ruhlands (B. 6. S. 14. d. J.) auſser Zweifel gesetzt, daſs die Meteorsteine atmosphärische Gebilde sind, und daſs die Electricität dabei eine Hauptrolle spielt. Man wird bei dem Meteorstein zu Erxleben die vorhin S. 141 erwähnte Wolke in dieser Beziehung nicht übersehen. Auch deutet schon der Magnetismus einiger Meteorsteine, wovon Bd. 4. Beil. 1. S. 22. die Sprache war, auf einen polarischen Prozeſs bei diesen atmosphärischen Steinbildungen. Dieſs vorausgesetzt, möchte es gut seyn, gröſsere Meteorsteine, von gesetzmäſsiger Bildung, künftighin statt in zufäl-

lige Stücke zerschlagen, auf zweckmäſsige Art z
schneiden zu lassen, um vielleicht auch bei
Analyse der einzelnen abgeschnittenen Theile
polarischen Bildungsprozeſs nachweisen zu könn
Es könnte seyn, daſs bei gesetzmässiger Dur
schneidung sich selbst die vorhin erwähnten *W*
mannstädten'schen Figuren gleichfalls zu einiger G
setzmässigkeit gestalten. Ohnehin wird man bei A
lyse der Mineralien überhaupt, um dem B. S. S. 1
von Gehlen gezeigten Ziele näher zu kommen,
letzt wohl auch die mechanischen Operationen
ähnliche Art zu vervollkommnen suchen, wie d
Haüy, hinsichtlich auf krystallographische Zwec
zu thun sich bestrebte.

Beiträge
zu der
Lehre von den bestimmten chemischen Mischungs-Verhältnissen,

von
F. C. VOGEL, Apotheker zu Bayreuth.

II. Abtheilung.

Zusammenstellung der von Berzelius angestellten Untersuchungen und der daraus hergeleiteten Gesetze für die Verbindungen in der anorganischen Natur.

Dafs des grofsen Forschers Berzelius wichtige Lehren, die von ihm selbst schon hinlänglich erwiesen sind, durch die in der ersten Abtheilung angeführten analytischen Operationen, neue Beweise der Richtigkeit erhalten haben, und dafs wiederum die Proportionslehre die Richtigkeit meiner Analysen dargethan hat, steht so klar da, dafs darüber nichts mehr beizufügen ist.

Die genaue Kenntnifs der Proportionslehre ist aber deshalb um so nothwendiger, da keine analytische Operation, so weit diese Lehre auf sie anwend-

bar ist, Werth haben kann, wenn sie nicht Resultate giebt, die dem Gesetze derselben in so weit entsprechen, als dieses durch das Experiment erreichbar scheint.

Die Hauptsätze dieser Lehre und ihre Beweismittel, nämlich die von Berzelius unternommenen practischen Untersuchungen, sind in schwedischen, französischen nnd deutschen Abhandlungen niedergelegt, so dafs es also nichts unverdienstliches seyn kann, eine gedrängte Uebersicht dieser Sätze und besonders derjenigen practischen Untersuchungen, die Berzelius als Beweismittel seiner Lehrsätze ansieht, für diejenigen Leser des Journals zu geben, die mit dieser neuen Lehre noch nicht genugsam vertraut sind.

Durch die neuesten Entdeckungen haben wir die Gewifsheit erlangt, dafs alles bis jetzt dargestellte *für uns Ponderable*, entweder ein *Brennbares* oder ein *Verbranntes* ist, so dafs es mithin nichts als Verbranntes und nur *einen* Körper giebt, der das Brennbare zum Verbrannten macht. Der Sauerstoff ist der Körper, der die Hauptrolle bei den meisten, vielleicht bei allen chemischen Actionen spielt; er ist es, der die Körper bestimmt, in welchen Verhältnissen sie sich verbinden, in welchen sie sich trennen sollen; und es ist defshalb nicht zu viel gesagt, dafs selbst die Verwandtschaften zum Theil ihren Grund in dem Quantitativen des Sauerstoffs haben. *Man kann Berzelius Proportionslehre eine mehr ausgebildete Oxydationslehre nennen.* Die verdienstvollen Bemühungen eines Wenzels, Bergmanns, Richters u. m. konnten natürlich keine Allgemeinheit, keine Regel, geben, da man zu jener Zeit noch weit von der Entdeckung entfernt war,

dafs die Alkalien und Erden, oxydirte Körper sind; welche Entdeckung Berzelius, mit Berücksichtigung der früheren Bemühungen seiner Vorgänger, so scharfsinnig zu benutzen wufste, dafs Lehren von der gröfsten Wichtigkeit für die chemische Wissenschaft hervorgingen. Wie Berzelius aus den Erfahrungen und Ansichten seiner Vorgänger geschöpft habe, will ich hier nicht erwähnen, da dessen summarischer Bericht, im zweiten Bande dieses Journals, hierüber hinreichenden Aufschlufs giebt.

Betrachten wir das Verhältnifs des Sauerstoffes zu den brennbaren Körpern, so läfst sich im Allgemeinen folgendes berücksichtigen:

1) *Das Verhältnifs des Sauerstoffes zu und in ein und demselben (brennbaren) Körper.*
2) *Das Verhältnifs des Sauerstoffes in einer Verbindung von mehreren (oxydirten) Körpern.*
3) *Das Verhältnifs des Sauerstoffes zu einer Verbindung von blos brennbaren Körpern.*

Und hieraus ergeben sich drei durch die Erfahrung bewährte Hauptgesetze für die Verbindungen in der anorganischen Natur:

I. Gesetz. *Stellt ein Körper mehrere Oxydationsstufen dar, so ist der Sauerstoff der niedrigsten Oxydationsstufe ein communis divisor für die Sauerstoffmengen der höhern Oxydationsgrade,* oder mit andern Worten: *die Sauerstoffmengen der höhern Oxydationsstufen sind Multipla mit einer ganzen Zahl von dem Sauerstoffgehalte der niedrigsten Oxydationsstufe.*

II. Gesetz. *Gehen zwei und mehrere oxydirte Körper chemische Verbindungen nach bestimm-*

ten und festen Verhältnissen ein; so ist der Sauerstoff desjenigen Körpers, der die geringste Sauerstoffmenge enthält, ein communis divisor für die in den übrigen Bestandtheilen befindlichen Sauerstoffmengen *).

III. Gesetz. *Verbinden sich blos brennbare Körper nach einem festen und bestimmten Verhältnisse, so ist dieses von der Art, dafs, wenn eine solche Verbindung bis auf einen gewissen Grad oxydirt wird, sich der Sauerstoff in den Bestandtheilen so verhält, wie in einer Verbindung von oxydirten Körpern.*

Unter diese drei Hauptgesetze lassen sich alle übrigen Regeln bringen, die für die besondern Klassen von Körpern gültig sind.

Unter dem ersten Gesetze stehen die Oxydationsstufen der brennbaren Körper, insbesondere die der Metalle und die der Radicale von Säuren.

Unter das zweite Gesetz fügen sich die Salze überhaupt, wozu auch noch die Verbindungen der

*) Man könnte diesen Satz auch so ausdrücken: „Der Sauerstoffgehalt eines jeden, in einer solchen Verbindung vorkommenden, Körpers ist ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von der Sauerstoffmenge desjenigen Bestandtheils, der daran am wenigsten enthält." Da aber in solchen Verbindungen zwei, auch drei, Körper häufig gleiche Sauerstoffmengen haben, so wäre zwar für diese Sauerstoffmengen eine ganze Zahl vorhanden, da sie aber = 1 seyn mufs, und dieses nicht multiplicirt, so ist auch der Ausdruck: „ein Multiplum nach einer ganzen Zahl" sehr uneigentlich. Der oben aufgestellte Satz ist daher besser gewählt und allgemeiner. V.

Basen mit Wasser, und die der Säuren mit Wasser zu zählen sind; und endlich sind unter das 3te Gesetz alle diejenigen Verbindungen von brennbaren Körpern zu stellen, die nur nach bestimmten und festen Verhältnissen hervortreten.

I, Oxydationsstufen der Metalle.

Regel. *Wenn sich eine bestimmte Menge Metall in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann, so wird dieser in folgender Progressionsreihe vermehrt:* 1, (1 ½), 2, 4, 6 *und so fort in ganzen und geraden Zahlen; oder überhaupt genommen, der Sauerstoff vermehrt sich nur in ganzen und geraden Zahlen.*

Kali besteht aus 83,022 Kalium und 16,978 Sauerstoff. Die übrigen Oxydationsgrade des Kaliums sind noch nicht genau bestimmt. Berzelius vermuthet noch ein Kaliumoxydul in der schmelzbaren olivenfarbigen Substanz Davy's, die nach ihm eine Verbindung von Ammoniumoxydul und Kaliumoxydul seyn und worin das Kaliumoxydul halb so viel Sauerstoff, als das Kali enthalten soll.

Natron enthält 74,34 Natronium und 25,66 Sauerstoff. Auch das Natronium ist noch mehrerer Oxydationsgrade fähig, sie sind aber noch nicht näher untersucht.

Kalk besteht aus 71,84 Basis und aus 28,16 Sauerstoff *).

*) Da die von Berzelius aufgestellten Bestandtheilverhältnisse, geprüft durch seine Proportionslehre, einen so entschiede-

Baryt besteht aus 89,529 Metall und 10,471 Sauerstoff.

Thonerde enthält 53,274 Basis und 46,726 Sauerstoff, aus den Bestandtheilen der schwefelsauren Thonerde berechnet.

Magnesia hat 60,128 Basis, 39,872 Sauerstoff; aus den Bestandtheilen der schwefelsauren Magnesia berechnet *).

---

nen Werth haben, so habe ich es für nothwendig gehalten, besonders wegen der noch vorkommenden Bestandtheilverhältnisse der Salze, auch alle diejenigen von ihm aufgestellten oxydirten Körper hieher zu setzen, von denen gegenwärtig nur *eine* Oxydationsstufe bekannt oder untersucht ist, und die deshalb als keine Beweismittel für das erste Gesetz angesehen werden können. — Berzelius hat manche seiner frühern Analysen berichtigt; was ich also hier gebe, sind die mir bekannten neuesten Angaben.

V.

*) Welcher Methode sich Berzelius bediente, um den Sauerstoffgehalt der Alkalien und Erden aufzufinden, ist zum Theil in seinem summarischen Berichte (im 2. Bande dieses Journ.) angegeben; sie gründet sich theils auf Reductionsversuche der Alkalien und Erden, theils auf Berechnungen, nachdem es Berzelius bekannt war, wie viel eine Menge Säure in der sie sättigenden Base Sauerstoff voraussetze. — Ueberhaupt muſs ich hier ein für alle Mal bemerken, daſs ich, nicht blos der Kürze halber, die meisten Experimente, deren sich Berzelius zur Bestimmung des Bestandtheilverhältnisses der in dieser Abhandlung vorkommenden zusammengesetzten Körper bediente, hinweggelassen habe, sondern daſs dieses auch vorzüglich da geschah, wo sich leicht denken läſst, welches Experiment gewählt wurde. Wo sich Berzelius der blosen reinen Berechnung bediente, habe ich dieses meistentheils angegeben. *V.*

Ammoniakmetall (Ammonium) kann nach Berzelius scharfsinnigen Untersuchungen neun Oxydationsstufen bilden; und zwar

geben 100 Th. Ammonium	mit 11,0346	Sauerstoff	
		× 1 = 11,0346	den Wasserstoff
		× 4 = 44,1384	das Ammoniumoxydul
		× 8 = 88,2768	das Ammoniak
		× 12 = 132,4142	den Stickstoff
		× 24 = 264,8304	das Stickstoffoxydul
		× 36 = 397,2456	das Stickstoffoxyd
		× 48 = 529,6608	die salpetrige Säure
		× 60 = 662,0760	die Salpetersäure
		× 72 = 794,4912	das Wasser.

Was die fünf letztern Körper anlangt, so ist ihr Sauerstoffgehalt durch das Experiment dargethan; dieser erleidet also keinen Zweifel. Man sieht, daſs diesen 5 Körpern ein gemeinschaftlicher Divisor = 11,0346 zukomme, vorausgesetzt, daſs man im Stickstoffe 43,027 Ammonium und 56,973 Sauerstoff, und im Wasserstoffe 90,062 Ammonium und 9,938 Sauerstoff annehme. Wodurch sich aber Berzelius berechtigt gefühlt hat, eine solche Zusammensetzung im Stickstoffe und im Wasserstoffe anzunehmen, wird sich sogleich ergeben. Das Ammoniak ist ein den Alkalien analoger Körper; da es durch galvanische Electricität, gleich den fixen Alkalien, mit Quecksilber ein Amalgam giebt, so läſst sich ein Reductionsprozeſs vermuthen, und mithin annehmen, daſs dieser Körper aus einem Metalle und Sauerstoff zusammengesetzt sey. Zersetzt man aber das Ammoniak, so erhält man keinen Sauerstoff, sondern nur Stickstoff und Wasserstoff; es ist also

zu vermuthen, dafs, wenn nicht beide durch diese Zersetzung entstandene Körper, doch der Stickstoff den Sauerstoff enthalte. Wäre aber der Stickstoff nur allein der oxydirte Körper, so müfste das Ammonium (das Metall) aus dem Radical des Stickstoffes und aus Wasserstoff bestehen. Es ist aber noch gar nicht ausgemacht (und mir ist es unwahrscheinlich) dafs die Metalle hydrogenirte Körper sind, und in dieser Beziehung müfste man annehmen, dafs beide Körper, der Stickstoff und der Wasserstoff Oxyde ein und desselben Radicals, des Ammoniums, sind. Das schwerere Stickgas mufs mehr, als das Ammoniak, dagegen aber der leichtere Wasserstoff weniger von diesem Körper enthalten. Nun fand aber Berzelius, dafs ein und dieselbe Säure in allen den Basenmengen, mit denen sie sich verbindet (neutralisirt) eine unveränderliche Menge Sauerstoff voraussetzt, und mithin im Ammoniak, als eine Base, gegen 47 p. C. Sauerstoff zugegen seyn müssen. So wird man z. B. finden, dafs in allen einfachen neutralen sauerkleesauren Salzen 100 Th. Säure eine Menge Base sättigen, die 21,2 Sauerstoff enthält. Setzt man daher in die Menge Ammoniak, die von 100 Th. Sauerkleesäure gesättigt wird, 21,2 Sauerstoff, so wird man in 100 Th. Ammoniak gegen 47 p. C. Sauerstoff erhalten. Ist nun der Stickstoff eine höhere Oxydationsstufe, als das Ammoniak, so mufs nach der oben angeführten Progressionsreihe der Stickstoff 1 ½ mal so viel Sauerstoff als das Ammoniak gegen 100 Th. Ammonium enthalten. Da es aber immer wahrscheinlicher wird, dafs die Multipla mit 1 ½ nur scheinbar sind (wie sich dieses aus der Folge auch ergeben wird) und niedrigere Oxydationsgrade

voraussetzen, so kann eine solche dem Wasserstoffe angehören, und man wird finden, daſs, wenn man in diesem Körper $\frac{1}{12}$ so viel Sauerstoff, als im Ammoniak zugegen ist, gegen 100 Th. Ammonium annimmt, man nicht nur einen Divisor communis für alle höhern Oxydationsgrade erhält, sondern daſs sich auch in einem Volumen Stickstoff nebst dreien des Wasserstoffes, entsprechend der Zusammensetzung des Ammoniaks, gegen 47 p. C. Sauerstoff befinden.

Die bekannten Erscheinungen, wenn sich Davy's schmelzbare olivenfarbige Substanz aus Kalium und Ammoniakgas bildet, gaben Berzelius Veranlassung anzunehmen, daſs diese Substanz aus Kalium- und Ammoniumoxydul bestehe, und die bei diesem Prozesse entstandenen Producte lassen ihn vermuthen, daſs ersteres halb so viel Sauerstoff als das Kali, und letzteres 4 mal so viel Sauerstoff als der Wasserstoff enthalte.

Wenn Berzelius selbst vorgiebt, daſs die oben angeführten Bestimmungen nicht völlig richtig seyn können, da sie auf Versuchen beruhen, die nicht absolut richtig sind, so betrifft dieses nur das Quantitative, nicht aber die Unmöglichkeit einer solchen Progressionsreihe.

So müſste das Wasser nach den oben angeführten Reihen aus 12,413 Wasserstoff und 87,587 Sauerstoff bestehen, allein Berzelius findet sich bewogen, durch feine Versuche unterstützt, in diesem Körper 88,25 Sauerstoff und 11,75 Wasserstoff anzunehmen. So glaubt Berzelius ferner, daſs das Ammoniak (wie ich schon angegeben habe) statt 46,88 Sauerstoff auch nur 46,26 von diesem Körper enthalten könne, und später erwähnt er, daſs, wenn ihm gleich die Ana-

lyse des salpetersauren Ammoniaks einen förmlichen Beweis für den Sauerstoffgehalt des Wasserstoffes abzugeben scheine, er doch den Gehalt an Sauerstoff, wenigstens 4 Mal zu hoch in diesem Körper angenommen habe.

Berzelius bringt noch mehrere und eben so scharfsinnige Ansichten vor, die für die Wahrscheinlichkeit der obigen Progressionsreihe sprechen; das hier Gegebene wird hinreichen, den besonnenen Gang dieses grofsen Naturforschers zu zeigen.

Blei. Die drei bis jetzt bekannten Oxydationsgrade dieses Körpers sind:

das gelbe Bleioxyd.	Blei	92,85	—	—	100,0
	Sauerstoff	7,15	—	—	7,7
		100,00			107,7
das rothe Bleioxyd.	Blei	90	—	—	100,00
	Sauerstoff	10	—	—	11,11
		100			111,11
das braune Bleioxyd	Blei	86,51	—	—	100,0
	Sauerstoff	13,49	—	—	15,6
		100,00			115,6

In diesen drei Oxyden verhält sich also der Sauerstoff wie 1 : 1½ : 2. Es ist zu vermuthen, daſs es eine noch niedrigere Oxydationsstufe gebe, die für alle drei Oxydationsgrade einen gemeinschaftlichen Divisor abgiebt, wie es beim Arsenik der Fall ist. Wahrscheinlich ist diese niedrigere Oxydationsstufe das von Berzelius im vorhergehenden Hefte S. 71. dargestellte, aber nochnicht näher untersuchte Suboxyd, welches auf der Oberfläche des erhitzten

Bleies und durch das Schütteln eines Bleiamalgams mit atmosphärischer Luft entsteht.

Kupferoxyd	Kupfer	80	—	—	100
	Sauerstoff	20	—	—	25
		100			125
Kupferoxydul	Kupfer	88,89	—	—	100,0
	Sauerstoff	11,11	—	—	12,5
		100,00			112,5

Das Verhältniſs des Sauerstoffes in beiden Oxyden ist also wie 1 : 2.

Eisenoxyd	Eisen	69,34	—	—	100,00
	Sauerstoff	30,66	—	—	44,25
		100,00			144,25
Eisenoxydul	Eisen	77,22	—	—	100,0
	Sauerstoff	22,78	—	—	29,5
		100,00			129,5

Auch hier ist das Verhältniſs 1 : 1½ wie beim Blei; deshalb vermuthet Berzelius noch eine niedrigere Oxydationsstufe und vielleicht ist diese das Eisen im Blute, das bei der Ausscheidung nur erst höher oxydirt wird. Es kann überhaupt noch niedrigere Oxydationsgrade geben, als die schon bekannten sind, sie sind vielleicht für sich nur nicht darstellbar.

Silberoxyd	Silber	93,075	—	—	100,00
	Sauerstoff	6,925	—	—	7,44
		100,000			107,44

Dieses Verhältnifs ist durch die Berechnung aus den Bestandtheilen des Schwefelsilbers, das 14,9 Schwefel auf 100 Th. Silber enthält, und aus dem Bestandtheilverhältnisse des Schwefelbleies, in dem sich 15,42 Schwefel auf 100 Blei befinden, abgeleitet. Da nämlich im Bleioxydul auf 100 Th. Blei 7,7 Sauerstoff kommen, so ist 15,42 : 7,7 = 14,9 : 7,44 = dem Sauerstoff auf 100 Silber.

Zinkoxyd	Zink	80,39	—	—	100,0
	Sauerstoff	19,61	—	—	24,4
		100,00			124,4

Ein Zinksuboxyd entsteht auf der Oberfläche des metallischen Zinks in feuchter Luft, und auf den Zinkplatten einer galvanischen Säule, es ist aber noch nicht näher untersucht.

Wismuth-oxyd	Wismuth	89,87
	Sauerstoff	10,13
		100,00

Diese Bestimmung ist zwar nicht von Berzelius, sondern von Lagerhjelm, aber nach dem Ausspruche des erstern sehr genau und richtig. Ein Wismuthsuboxyd entsteht auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalls; es hat die Eigenschaft durch Säuren in Oxyd und Metall verwandelt zu werden; es ist aber noch nicht näher untersucht.

Arsenik-oxyd	Arsenik	92,188	—	—	100,000
	Sauerstoff	7,812	—	—	8,475
		100,000			108,475

Arsenige Säure	Arsenik	74,48 — —	100,000
	Sauerstoff	25,52 — —	34,263
		100,00	134,263
Arsenik-Säure	Arsenik	66,038 — —	100,000
	Sauerstoff	33,962 — —	51,428
		100,000	151,428

Wäre uns blos die arsenige Säure und die Arseniksäure bekannt und erschiene erstere als die niedrigste Oxydationsstufe, so hätten wir hier abermals den Fall, dafs in der Arseniksäure nur $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff, als in der arsenigen Säure vorhanden, und mithin kein Multiplum mit einer ganzen Zahl da wäre. Da aber der Arsenik in der Luft zu einem schwarzen Pulver zerfällt, und Berzelius gefunden hat, dafs 100 Th. Arsenik dabei 8,475 am Gewichte zunehmen, so haben wir einen Oxydationsgrad, der sehr genau einen Divisor communis für die höhern Grade abgiebt.

Scheel-säure	Metall	79,1
	Sauerstoff	20,9
		100,0

Dieses Verhältnifs ist durch Berechnung aus den Bestandtheilen des scheliumsauren - und kohlensauren Kalks u. s. w. gegeben, und stimmt mit Bucholz's Angabe, 80 Metall und 20 Sauerstoff, ziemlich gut.

Molybdänsäure	Molybdän	65,5
	Sauerstoff	34,5
		100,0

Dieses Verhältnifs ist ebenfalls durch Berechnung und zwar aus den Bestandtheilen des molybdaensau-

ren und salzsauren Bleioxyduls gegeben, ein Verhältniſs, das mit Buchholz Versuch, 66,37 Metall und 33,33 Sauerstoff, gut zusammenstimmt.

Goldoxydul	Gold	96,13	— —	100,000
	Sauerstoff	3,87	— —	4,026
		100,00		104,026
Goldoxyd	Gold	89,225	— —	100,000
	Sauerstoff	10,775	— —	12,077
		100,000		112,077

Den Sauerstoffgehalt dieser beiden Oxyde bestimmt Berzelius auf folgende Art: 14,29 Grammen Quecksilber fällen aus dem salzsauren Gold 9,355 Grammen metallisches Gold. Nun nehmen nach Sefström 100 Th. Quecksilber 7,9 Sauerstoff auf; es verbinden sich also 100 Gold mit 12,077 Sauerstoff, welchen Sauerstoffgehalt auch Oberkampfs Untersuchung über das Schwefelgold bestatiget. Denn das salzsaure Goldoxyd gab mit Schwefelwasserstoff ein Schwefelgold, welches auf 100 Th. Gold 24,39 Schwefel enthielt. Ferner: Neutrales salzsaures Gold entbindet bei mäſsiger Erhitzung oxydirt salzsaures Gas und hinterläſst salzsaures Goldoxydul; wird dieses mit kochendem Wasser übergossen, so zerfällt es in metallisches Gold und in salzsaures Goldoxyd; ersteres beträgt doppelt so viel als das in dem eben entstandenen Oxydsalz befindliche Gold, welches durch Niederschlagung vermittelst schwefelsauren Eisenoxyduls bestimmt wurde. Da in diesem Prozesse aller Sauerstoff im Oxydulsalz an den 3ten Th. seines Goldgehaltes getreten ist und mit der Salzsäure das Oxydsalz hervorgebracht hat, so ist es klar, daſs

das Oxyd 3 Mal so viel Sauerstoff, als das Oxydul enthält. Dieses wäre der erste bekannte Fall, daſs die Oxydationsreihe auch in ungeraden *) Zahlen fortschreiten könne; doch spricht die Analogie dafür, daſs auch hier noch ein Zwischengrad vorhanden seyn möge.

Platinaoxydul	Platina	92,35	—	—	100,000
	Sauerstoff	7,65	—	—	8,287
		100,00	—	—	108,287
Platinaoxyd	Platina	85,93	—	—	100,000
	Sauerstoff	14,07	—	—	16,38

Salzsaure Platina so lange erhitzt als noch ein Geruch nach oxydirter Salzsäure wahrnehmbar ist, hinterläſst ein salzsaures Platinaoxydul; 10 Gramm. dieses Salzes, in einer Retorte geglüht, hinterlassen 7,33 Grammen metallische Platina. Der Verlust besteht in einem wasserfreien oxydirtsauren Gas. Es sind aber in diesem Gas 100 Th. wasserfreie Salzsäure mit 29,454 Sauerstoff verbunden; es müssen also 26,7 oxydirter Salzsäure aus 20,625 Salzsäure

*) Auſser der Zahl 3, dieſs wage ich mit einiger Zuversichtlichkeit vorher zu sagen, wird wohl keine andere ungerade Zahl, z. B. 5 oder 7, als Oxydationsstufe vorkommen. Die Gründe für diese Behauptung habe ich Bd. 5. S. 66 f. angegeben, wo ich auch schon die Oxydationsstufe 3 für diejenigen Stoffe andeutete, die zur oktaëdrischen Krystallisation hinneigen, ohngeachtet damals noch kein solches Beispiel vorhanden war. Was das Gold anlangt, so ist es bekannt, daſs die natürlich vorkommenden Goldkrystalle sehr häufig Oktaëder sind; auch krystallisirt das salzsaure Gold gern in abgestumpften Oktaëdern. *d. H.*

und 6,075 Sauerstoff bestehen, daher das salzsaure Platinaoxydul zusammengesetzt ist, aus:

Platina	73,3000
Sauerstoff	6,075
Salzsäure	20,625
	100,000.

Da nun in diesem Salze 73,3 Platina mit 6,075 Sauerstoff verbunden sind, so muſs das Platinaoxydul auf 100 Th. Platina 8,287 Sauerstoff, wie oben angegeben ist, aufnehmen.

Wird neutrales salzsaures Platinaoxyd mit Quecksilber digerirt, so reduciren 17,626 Gram. Quecksilber 8,511 Gram. Platina. 100 Th. Quecksilber nehmen also gleich viel Sauerstoff als 48,23 Th. Platina auf; es ist aber 48,23 : 7,9 = 100 : 16,38.

Palladiumoxyd			
	Palladium	87,56 — —	100,000
	Sauerstoff	12,44 — —	14,209
		100,00	114,209

100 Th. Quecksilber reduciren aus dem salzsauren Palladium 55,6 Palladium; es nehmen also 100 Th. Palladium 14,209 Th. Sauerstoff auf.

Beinahe derselbe Sauerstoffgehalt ergiebt sich durch Berechnung aus dem Schwefelpalladium, in welchem auf 100 Th. Palladium 28,15 Schwefel kommen.

Im Palladium Amalgam hängt das Quecksilber mit so groſser Kraft, daſs es sich nur durch Weiſsglühhitze austreiben läſst. In der Kirschrothglühhitze hält das Palladium noch so viel Quecksilber zurück, daſs das erstere 2 Mal so viel Sauerstoff, als das letztere zur Oxydirung erfordert. Es scheint,

dafs das Palladium nur *ein* salzfähiges Oxyd darstellen könne.

	Metall,	Sauerstoff,	Metall,	Sauerst.
Braunes Mangansuboxyd	92,435	6,565	100	7,0266
Grünes Mangansuboxyd	87,68	12,52	—	14,0535
Manganoxydul	78,10	21,9	—	28,1077
Manganoxyd	70,25	29,75	—	42,16
Mangansuperoxyd	64,00	36,00	—	56,215

In dem Manganoxyd hat Berzelius durch das Experiment auf 100 Th. 42,16 und John 42 Th. Sauerstoff gefunden. Nach Johns Zerlegung des schwefelsauren Manganoxyduls sind in diesem Salze auf 100 Th. Schwefelsäure 91,28 Th. Manganoxydul enthalten. Es müssen also in 91,28 Manganoxydul 19,96 Sauerstoff zugegen seyn, weil, wie sich in der Folge ergeben wird, in den neutralen schwefelsauren Salzen 100 Th. Säure eine Menge Base sättigen die 19,96 Sauerstoff enthält, und 100 Th. Mangan müssen 28 Th. Sauerstoff im Oxydul aufnehmen. Nach John wird das Mangan im Wasser oxydirt und nimmt 15 Th. Sauerstoff auf 100 Theil Metall auf; dieses ist aber bis auf Eins die Hälfte von dem Sauerstoffe des Oxyduls. Bergmann und Berzelius bemerkten, dafs das Mangan in unvollkommen verschlossenen Gefäfsen zu einem umbrabraunen Pulver zerfällt. Ist dieser Körper nicht eine Mischung von mehreren Oxydationsstufen des Mangans mit Mangangraphyt verbunden, sondern ein reines Suboxyd, so mufs es die Hälfte des Sauerstoffes vom grünen Suboxyd enthalten. Die Erfahrung hat gelehrt, dafs das natürliche Manganoxyd mehr Sauerstoff, als das durch das Glühen des salpetersauren Oxydulsalzes gebil-

dete schwarze Oxyd enthält, denn nach Klaproths Versuch gab ersteres beim Glühen 11 p. C. Sauerstoff und Wasser, und hinterliefs das letztere, das schwarze Oxyd. Da der Sauerstoffgehalt des grünen Suboxyds, des Oxyduls, und des Oxyds durch Versuche ausgemittelt ist, so läfst sich der Sauerstoffgehalt der niedrigsten und höchsten Oxydationsstufe berechnen, wie es oben von Berzelius geschehen ist. Ist das erste Suboxyd ein reines unvermischtes Oxyd, so ist die Oxydationsreihe 1, 2, 4, 6, 8; im Gegentheil aber 1, 2, 3, 4, in welcher Reihe aber eine *ungerade* Zahl vorkommen würde.

Spiefsglanzmetall. (Antimon) bildet mit dem Sauerstoffe 4 Oxydationsstufen; nämlich das

Suboxyd	Antimon	95,556 — —	100,00
	Sauerstoff	4,443 — —	4,65
		100,000	104,65
Oxydul	Antimon	84,317 — —	100,00
	Sauerstoff	15,683 — —	18,6
		100,000	118,6
weifses Oxyd (antimonige Säure)	Antimon	78,19 —	100,0
	Sauerstoff	21,81 —	27,9
		100,00	127,9
gelbes Oxyd (Antimonsäure)	Antimon	72,88 —	100,0
	Sauerstoff	27,12 —	37,2
		100,00	137,2

Es ist kaum nöthig zu erwähnen, auf welche Weise Berzelius zu diesen Bestimmungen gelangte, da im zweiten Hefte des 6. Bandes dieses Journals

der Gang dieses scharfsinnigen Forschers genau aufgezeichnet ist.

Das Antimonsuboxyd bildet sich auf der Oberfläche des Metalles in feuchter Luft; ferner an dem Metall als positiven Leiter bei Schliefsung der electrischen Batterie im Wasser. Die Farbe ist schwarzgrau.

Das Antimonoxydul erhielt Berzelius durch Zersetzung des salzsauren Antimonoxyduls vermittelst Alkali u. s. w., die Versuche gaben ihm 19,55 bis 19,68 Sauerstoff auf 100 Th. Metall. Nach der Zusammensetzung des Schwefelantimons, in dem Berzelius auf 100 Th. Metall 37,3 Schwefel fand, kommen nur 18,6 Sauerstoff auf 100 Th. Metall.

Das weifse Antimonoxyd würde durch Oxydirung des Metalls vermittelst Salpetersäure u. s. w. erhalten. 100 Th. Metall gaben in verschiedenen Versuchen 125,8; 126; 127,5 bis 127,8 Oxyd. Nach der Menge des Schwefelantimons, welches das weifse Oxyd mit dem Schwefel giebt, kommen auf 100 Th. Metall 27,52 Sauerstoff.

Weifses Antimonoxyd und Antimonmetall zusammengeschmolzen, geben ein perlfarbenes im Bruche körnig-krystallinisches, ausserordentlich zähes und sehr fest zusammenhängendes Oxyd. Berzelius fand, dafs das weifse Oxyd ⅓ so viel Metall, als es zuvor enthält, aufnimmt, um dieses schmelzbare Product zu bilden. Es ist vom Oxyd und Oxydul in dem Verhältnisse zusammengesetzt, dafs das Oxyd zwei Mal so viel Sauerstoff, als das Oxydul enthält. Das Oxydul wird durch saures weinsteinsaures Kali ausgezogen, und das weifse Oxyd bleibt zurück, ein Beweis mehr, dafs sich zwei Oxyde ein und des-

selben Radicals mit einander verbinden und eine *scheinbare* eigene Oxydationsstufe darstellen können.

Das gelbe Antimonoxyd. 100 Th. des, durch Erhitzung des Antimons mit reinem Quecksilberoxyd bereiteten, gelben Oxyds verloren durch Glühen in verschiedenen Versuchen 6,3; 6,5 u. 6,75 p. C. Sauerstoffgas. Es geht durch das Glühen $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoffgehalt des rückständigen Oxyds fort, und man sieht zugleich, dafs das Oxydul, das weifse und das gelbe Oxyd den Sauerstoff in dem Verhältnisse $1 : 1\frac{1}{2} : 2$ enthalten. Hat nun das Suboxyd, dessen Sauerstoffgehalt Berzelius durch das Experiment nicht bestimmen konnte, $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff als das Oxydul oder $\frac{1}{6}$ so viel als das weifse Oxyd, so ist die Oxydationsreihe 1,4,6,8. Enthält aber das Suboxyd nur halb so viel Sauerstoff als das Oxydul, so giebt diefs die Reihe 1,2,3,4, die, wenn sie gegründet wäre, wieder einen Beweis geben würde, dafs in den Oxydationsreihen auch ein Multiplum nach 3 also nach einer *ungleichen* Zahl vorkommen kann.

Man sieht, dafs, wenn gleich die Versuche, den Sauerstoffgehalt durch das Experiment zu bestimmen, kein völlig zuverlässiges Resultat gegeben haben, dennoch die oben angeführten Bestimmungen, die nach *der Zusammensetzung des Schwefelantimons berechnet sind*, von der Wahrheit nicht sehr entfernt liegen können. In der Folge, bei den Salzen, werden wir sehen, dafs auch dem gelben und weifsen Oxyde die Eigenschaften einer Säure zukommen.

Zinn bildet nach Berzelius 3 Oxydationsgrade.

Zinnoxydul	Zinn	88,028	—	100,0
	Sauerstoff	11,972	—	13,6
		100,000		103,6

Weiſses Zinnoxyd	Zinn	83,13	—	100,0
	Sauerstoff	16,87	—	20,4
		100,00		120,4
Gelbes Zinnoxyd	Zinn	78,62	—	100,0
	Sauerstoff	21,38	—	27,2
		100,00		127,2

Der Sauerstoff des Oxyduls und des weiſsen Oxyds ist durch Berechnung bestimmt. Da das Schwefelzinn durch Salpetersäure oxydirt und geglüht 99,5 p. C. Zinnoxyd hinterläſst, und Berzelius aus den Proportionsverhältnissen dargethan hat, daſs der Schwefel im Schwefelzinn zu dem Sauerstoff im Zinnoxydul, wie der Schwefel im Schwefelblei zum Sauerstoff im Bleioxyd sich verhalten muſs, und ferner bei Oxydirung des Schwefelzinnes der Sauerstoff beinahe die Stelle des Schwefels ersetzt, so ergiebt sich, daſs in dem Oxydul halb so viel Sauerstoff als im gelben Oxyd, das auf 100 Th. Metall 27,2 Sauerstoff enthält, vorkommen muſs. Da ferner Berzelius gefunden hat, daſs das Zinnoxyd im Spiritus fumans Libavii auf einer niedrigern Oxydationsstuffe steht, als das aus Zinn durch Oxydirung vermittelst Salpetersäure bereitete, so muſs, den aufgefundenen Oxydationsreihen gemäſs, das weiſse Zinnoxyd das Reihenglied $1\frac{1}{2}$ einnehmen. Auch das weiſse und gelbe Zinnoxyd haben viele Eigenschaften einer Säure, wie dieſs die Verbindungen mit Basen zeigen.

Tellur. 100 Theile Tellurmetall nehmen mit Salpetersäure oxydirt 24,83 Sauerstoff auf, welches bald die Eigenschaften einer Säure, bald die einer Base zeigt.

II. Oxydationsgrade der Radicale von Säuren, die noch nicht, als metallische, aufgeführt worden sind.

Regel. *Wenn sich die Radicale dieser Säuren in mehreren Verhältnissen mit dem Sauerstoffe verbinden, so wird dieser in folgender Progression vermehrt 1, (1 ½), 2, 4, 6 und so fort in ganzen und geraden Zahlen; oder allgemein: der Sauerstoff nimmt in geraden und ganzen Zahlen zu.*

Schwefel. Dieser Körper kann sich nach Berzelius in vier Verhaltnissen mit dem Sauerstoffe verbinden.

1) *Schwefeloxydul*	Schwefel	80 —	100
	Sauerstoff	20 —	25
		100	125
2) *Schwefeloxyd*	Schwefel	66,67 —	100
	Sauerstoff	33,33 —	50
		100,00	150
3) *Schwefelige Säure.*	Schwefel	50 — —	100
	Sauerstoff	50 — —	100
		100 — —	200
4) *Schwefelsäure*	Schwefel	40 —	100
	Sauerstoff	60 —	150
		100	250

Es ist klar, daſs der Sauerstoff des Schwefeloxyduls ein communis divisor für alle übrigen Verbin-

dungen des Schwefels mit Sauerstoff ist. Wenn die schwefelige Säure der niedrigste Oxydationsgrad wäre, so würde, da sich ihr Sauerstoffgehalt zu dem der Schwefelsäure wie 1 : 1 ½ verhält, abermals kein Multiplum mit einer ganzen Zahl da seyn. Dieſs veranlaſste nun Berzelius eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels zu suchen; und es ist ihm wahrscheinlich, daſs sich noch zwei Oxydationsgrade in der Sauerstoffschwefelsalzsäure (Schwefelhaloid) von Thomson befinden mögen. Es ist nämlich bekannt, daſs der Schwefel nur eine bestimmte Menge oxydirter Salzsäure zu condensiren vermag. Berechnet man nun den Sauerstoffgehalt der condensirten Säure; so wird man finden, daſs auf 100 Th. Schwefel in der schwefelhaltigen Salzsäure 50 Th. Sauerstoff kommen. Eben so läſst sich die schwefelhaltige Salzsäure in der der Schwefel die gröſstmöglichste Menge Säure condensirt hat, noch mit einer solchen Menge Schwefel sättigen, daſs 25 Th. Sauerstoff der Säure auf 100 Th. Schwefel kommen; und diese beiden Oxydationsgrade sind die oben angeführten. Diese für sich nicht darstellbaren Oxydationsstufen würden wohl keinem Zweifel unterliegen, wenn es ausgemacht wäre, daſs Halogen eine oxydirte Salzsäure sey, oder Sauerstoff enthalte. Daſs aber Davy's Versuche noch gar nicht gegen den Sauerstoffgehalt der oxydirten Salzsäure beweisen, ist eben so richtig. Man würde hier abermals einen Beweis haben, daſs die Vermehrungsstufe nach 1 ½ nur scheinbar ist, zugleich aber auch aus den Eigenschaften der Schwefelsalzsäure ersehen, daſs manche Oxyde für sich gar nicht darstellbar seyn mögen.

Phosphorsäure	Phosphor	45,58		
	Sauerstoff	54,42		
		100,00.		

Diese Bestimmung gründet sich auf eine Berechnung aus den Bestandtheilen des phosphorsauren Bleioxyduls, die mit Rose's Angabe 47,162 Phosphor und 52,838 Sauerstoff gut zusammenstimmt.

Kohlenstoffsäure nach Gay-Lussac;	Kohlenstoff	27,376	—	100,00
	Sauerstoff	72,624	—	265,28
		100,000	—	365,28
nach Allen u. Pepys	Kohlenstoff	28,437	—	100,000
	Sauerstoff	71,563	—	251,656
		100,000		351,656
Kohlenstoff-Oxydgas	Kohlenstoff	44,285	—	100,000
	Sauerstoff	55,717	—	125,818
		100,000		225,818

Es gaben nämlich 100 Kubikz. Kohlenstoffoxydgas und 50 Kubikz. Sauerstoffgas 100 Kubikz. kohlensaures Gas.

Vergleicht man die Bestandtheile der Kohlensäure nach Allen und Pepys directen Versuchen, so findet man, daſs der Sauerstoff des Oxyds bis auf ein Unbedeutendes die Hälfte von dem Sauerstoffe der Säure ist. Die Angabe von Gay-Lussac stimmt aber nicht so gut, demohngeachtet hält Berzelius diese letztere für richtiger, weil sie, wie wir in der Folge an den kohlensauren Salzen sehen werden, eine groſse Uebereinstimmung mit den übrigen Regeln der Proportionslehre giebt.

Salzsäureradical bildet mit dem Sauerstoffe folgende Oxydationsstufen.

Gemeine Salzsäure.

Radical	41,098	—	100,0000
Sauerstoff	58,902	—	143,3633
	100,000	—	243,3633

Oxygenirte Salzsäure.

Radical	31,742 - 100,00		Salzsäure	77,232 - 100,000
Sauerstoff	68,258 - 215,06	oder	Sauerstoff	22,768 - 29,454
	100,000 315,06			100,000 129,454

Ueberoxygenirte Salzsäure.

Radical	14,85 - 100,000		Salzsäure	36,14 - 100,000
Sauerstoff	85,15 - 573,429	oder	Sauerstoff	63,86 - 176,724
	100,00 673,429			100,00 - 276,724

Berzelius fand, daſs das überoxydirt salzsaure Kali durch Glühen so viel Sauerstoff entbindet, daſs sich dieser zur Salzsäure in dem zurückgebliebenen salzsauren Kali wie 173,62 : 100 verhält. Nun enthält die oxygenirte Salzsäure nach Davy's und Gay-Lussac's Bestimmungen so viel Sauerstoff (abgesehen von Davy's neuester Ansicht), als die gewöhnliche Salzsäure in den Basen, welche sie sättigt, erfordert, so daſs also 100 Th. Salzsäure mit 29,454 Th. Sauerstoff die oxygenirte Salzsäure bilden. Nun ist 29,454 X 6 = 176,724, mithin ein Vielfaches nach einer ganzen Zahl = 6, welches nur um 3,1 von der Sauerstoffmenge 173,62, welche durch Glühen aus dem überoxygenirt salzsauren Kali erhalten wurde, abweicht. Hieraus geht also hervor, daſs aus dem überoxyge-

nirt salzsauren Kali durch Glühen 6mal so viel Sauerstoff entbunden wird, als das in diesem Salze befindliche Kali von diesem Stoffe enthält: und daſs mithin in der überoxygenirten Salzsäure auf 100 Th. Salzsäure 176,724 Sauerstoff, und in der oxygenirten Salzsäure auf 100 Th. Salzsäure 29,454 Th. Sauerstoff kommen. Diese Beweise kommen vom Experiment, abgesehen von Davy's Theorie. Nun bleibt aber noch der Sauerstoffgehalt der gemeinen Salzsäure zu bestimmen übrig. Der Analogie nach muſs der Sauerstoff der Salzsäure, die sich in dem, nach dem Glühen des überoxygenirt salzsauren Kali zurückgebliebenen, salzsauren Kali befindet, ein Vielfaches von dem Sauerstoffgehalte des darin befindlichen Kali nach 2, 3 u. s. w. seyn, in soferne nämlich der Sauerstoff einer Säure in den *neutralen* Salzen ein Vielfaches von dem Sauerstoffe der mit ihr verbundenen Base ist, wie wir in der Folge an den Salzen bemerken werden. Ueber 3 kann der Multiplicator nicht steigen, weil dieser sonst mehr Säure geben würde, als in dieser Verbindung vorkommt. Wäre der Multiplicator = 3, so müſste die Säure aus 11,64 Radical und 88,36 Sauerstoff zusammengesetzt seyn, und die oben angeführten Oxydationsgrade davon Multipla nach $1\frac{1}{2}$ und 3 seyn, welches der von Berzelius aufgefundenen Progressionsreihe nicht entspricht; insoferne nämlich diese Reihen in den Verhältnissen 1: ($1\frac{1}{2}$); 2; 4 u. s. w. steigen. Und so könnte die Salzsäure nur 2 mal so viel Sauerstoff als die Base, von der sie gesättigt wird, enthalten, woraus denn das oben angeführte Bestandtheilverhältniſs der gemeinen Salzsäure entspringt. Das Verhältniſs in den drei Oxydationsstufen ist 1 : $1\frac{1}{2}$: 4.

Ist auch hier das Multiplum nach 1 ½ nur scheinbar, und giebt es einen niedrigern Oxydationsgrad, als der der gemeinen Salzsäure ist, so müfste dieser um einen divisor communis zu geben, 55,843 Sauerstoff gegen 100 Radical enthalten. Berzelius vermuthet diese Oxydationsstufe im Salzäther; so wie er auch noch einen Oxydationsgrad zwischen der oxygenirten und überoxygenirten Salzsäure vermuthet hatte, weil zwischen beiden Körpern das Multiplum nach zwei fehlte; und wirklich ist diese Vermuthung durch Davy's Entdeckung des Oxyhalogens (seiner Euchlorine) bestätiget worden, denn in diesem Körper ist die Salzsäure mit doppelt so viel Sauerstoff, als in der oxygenirten Salzsäure vorkommt, verbunden, so dafs demnach das salzsaure Radical mit dem Sauerstoffe 4 bis jetzt bekannte Oxydationsgrade darstellt.

III. Salze.

Diese stehen, ihren Bestandtheilen nach, ganz unter dem oben aufgestellten zweiten Hauptgesetze.

Man kann folgende Salze unterscheiden.

1) *Neutralsalze*, in welchen der Sauerstoff der Säure von dem der Base ein Multiplum nach 2, 3, 4, 5 u. s. w. bis 8 ist.

2) *Saure Salze*, in welchen die Basis mit dem Doppelten und Vierfachen der Säure des neutralen Salzes verbunden ist, so dafs mithin der Sauerstoff der Säure noch mehr als das 8fache von dem der Base betragen kann.

3) *Basische Salze*, in denen der Sauerstoff der Base bald ein Multiplum von dem Sauerstoffe

der Säure, bald demselben an Menge gleich, bald auch nur ein Submultiplum davon ist.

4) *Neutrale und basische Doppelsalze*; in den erstern ist der Sauerstoffgehalt der beiden Basen dann einander gleich, wenn das Doppelsalz von einem *sauren* Salze, dessen überschüssige Säure von einer zweiten Base gesättigt ist, abstammt; sonst kann aber auch der Sauerstoffgehalt der beiden Basen ungleich seyn, wie dieses der Fall beim Alaun ist; immer aber ist der Sauerstoff der Säure ein Vielfaches von der Summe der Sauerstoffsmengen der beiden Basen, nach derselben ganzen Zahl, nach welcher der Sauerstoff derselben Säure in den einfachen Neutralsalzen ein Vielfaches von dem Sauerstoffe der sie sättigenden Base ist. In den basischen Doppelsalzen kann die Sauerstoffmenge der beiden Basen gleich und ungleich seyn, aber nur der Sauerstoff der *einen* Base kann das dem Sauerstoffgehalt der Säure gleiche Vielfache nach derselben ganzen Zahl geben, die in den einfachen Neutralsalzen von derselben Säure dasselbe Vielfache von dem Sauerstoffe der Base giebt.

5) *Salze mit Krystallwasser.* In diesen Salzen ist der Sauerstoff des Krystallwassers dem Sauerstoffgehalt der Base bald gleich, bald ein Multiplum, bald ein Submultiplum davon, je nachdem ein oder das andere von den eben genannten Salze in Verbindung mit Krystallwasser betrachtet wird.

6) *Verbindungen der Säuren mit Wasser.* In diesen Verbindungen ist die Säure mit einer Menge

Neutraler schwefelsaurer Thon	Schwefels.	70,066	-	100,000	- 60,00	Sauerst.
	Thonerde	29,934	-	42,722	- 19,96	
		100,000		142,722		

Trockne schwefelsaure Magnesia	Schwefelsäure	66,64	-	100,00	- 60,00	Sauerst.
	Magnesia	33,36	-	50,06	- 19,95	
		100,00		150,06		

Schwefelsaures Ammoniak	Schwefelsäure	53,1	-	31,860	Sauerst.
	Ammoniak	22,6	-	10,600	
	Wasser	24,3	-	21,444	
		100,0			

$10,6 \times 3 = 31,8$ und $10,6 \times 2 = 21,2$

Schwefelsaure Ammoniak-Magnesia	Schwefelsaure	44,42	-	26,65	Sauerstoff
	Magnesia	11,11	-	4,43	
	Ammoniak	9,45	-	4,43	
	Wasser	35,02	-	30,90	
		100,00			

$4,43 \times 6 = 26,58$ und $4,43 \times 7 = 31,01$.

Schwefelsaures Thonkali (Alaun)	Schwefelsäure	34,33	-	20,590	Sauerstoff
	Thonerde	10,86	-	5,077	
	Kali	9,81	-	1,674	
	Wasser	45,00	-	39,710	
		100,00			

Man sieht, daſs die Thonerde in diesem Salze 3 Mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kali, denn $1,674 \times 3 = 5,022$, und daſs mithin in diesem Doppelsalze die Sauerstoffmengen der beiden Basen nicht gleich sind. Ferner ist dieses Salz ein neutrales Doppelsalz; denn die Summe der Sauerstoffmengen der beiden Basen, 3 Mal genommen, ist gleich

dem Sauerstoffgehalt der Säure, nämlich (5,077+1,67
×3=20,253, und mithin enthält die Säure 3 Mal
viel Sauerstoff als die beiden Basen, und die Schwe
felsäure reicht deshalb gerade hin, um die Thonerd
und das Kali völlig zu neutralisiren, weshalb auc
der Alaun, als aus neutralem schwefelsauren Ka
und aus neutraler schwefelsaurer Thonerde zusam
mengesetzt zu betrachten ist. Wenn der Alau
sauer reagirt, so kann dieses von keiner überschüs
sigen Säure herrühren, und man mufs annehmen
dafs die sauren Eigenschaften dieses Salzes blos vo
der zu lose an die Thonerde gebundene Säure ent-
springen. Da 1,674×3=5,022; ferner 1,674×12=
20,088 und 1,674×24=40,176 ist, so verhalten sich
die Sauerstoffmengen in diesem Szlze wie 1: 3: 12:
24. —

Schwefelsaures Bleioxydul.	Bleioxydul	26,385	-	279	-	19,96	Sauerst.
	Schwefelsäure	73,615	-	100	-	60,00	
		100,000		379			
Trocknes schwefelsaures Kupferoxyd	Kupferoxyd	50,9	-	103,66	-	20,73	Sauerst.
	Schwefelsäure	49,1	-	100,00	-	60,00	
		100,0		203,66			

Hier sollten nur 101,45 Kupferoxyd von 100 Schwefelsäure gesättigt werden. Der Unterschied rührt von dem, nach dem Austrocknen des zur Analyse angewandten Salzes noch zurückgebliebenen, Wasser her.

Krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd	Kupferoxyd	32,13	-	-	6,42	Sauerstoff.
	Schwefelsäure	31,57	-	-	18,94	
	Wasser - -	36,30	-	-	32,00	
		100,00				

6,42 × 3 = 19,26 und 6,42 × 5 = 32,1.

Basisches schwefelsaures Kupferoxyd				
	Kupferoxyd	64,22	- - 12,66	Sauerstoff.
	Schwefelsäure	21,28	- - 12,74	
	Wasser - -	14,50	- - 12,87	
		100,00		

Hier haben wir den Fall, dafs die Sauerstoffmengen der 3 Bestandtheile einander gleich sind.

Basisches schwefelsaur. Wismuthoxydul					
	Wismuthoxydul	85,5	- 590	- 8,66	Sauerst.
	Schwefelsäure	14,5	- 100	- 8,68	
		100,0	690		

Neutrales schwefelsaures Eisenoxydul				
	Schwefelsäure	28,9	- - 17,34	Sauerst.
	Eisenoxydul	25,7	- - 5,80	
	Wasser - -	45,4	- - 40,16	
		100,0		

5,8 × 3 = 17,4 und 5,8 × 7 = 40,6.

Schwefelsaures Eisenoxyd					
	Schwefelsäure	60,44	- 100,0	- 60	Sauerst.
	Eisenoxyd -	39,56	- 65,5	- 20	
		100,00	165,5		

Basisches schwefelsaures Eisenoxyd				
	Schwefelsäure	15,9	- - 9,54	Sauerst.
	Eisenoxyd -	62,4	- - 19,13	
	Wasser - -	21,7	- - 19,15	
		100,0		

9,54 × 2 = 19,08.

Schwefelsaures Zinkoxydul				
	Schwefelsäure	30,965	- - 18,57	Sauerst.
	Zinkoxydul	32,585	- - 6,39	
	Wasser - -	36,450	- - 32,15	
		100,000		

6,39 × 3 = 19,17 und 6,39 × 5 = 31,95.

Neutrales schwefelsaures Ammoniakkupfer; in diesem Salze hat Berzelius durch das Experiment auf 100 Th. Kupferoxyd 41,33 Ammoniak gefunden; ersteres enthält 20, letzteres 19,38 Sauerstoff. Die Sauerstoffmengen dieser beiden Basen sind also einander gleich; (der geringe durch das Experiment herbeigeführte Unterschied kann hier nicht in Betrachtung kommen.) Zur Neutralisirung dieser beiden Basen wird, weil das schwefelsaure Ammoniakkupfer ein *neutrales* Doppelsalz ist, eine Menge Säure erfordert, die 6 mal so viel Sauerstoff, als eine der Basen enthält; oder was dasselbe ist: eine jede Base erfordert so viel Säure zur Sättigung, daſs in dieser 3 mal mehr Sauerstoff als in der Base vorkommen. Nach diesen Berechnungen hat Berzelius gefunden, daſs zufolge des zum Experiment angewandten Salzquantums eine Menge Krystallwasser übrig bleibt, die 7 mal so viel Sauerstoff, als eine der beiden Basen enthält.

Basisches schwefelsaures Ammoniakkupfer (cuprum ammoniatum der Apotheker)			Sauerstoff.
	Schwefelsäure	32,25	19,35
	Kupferoxyd	34,00	6,68
	Ammoniak	26,40	12,42
	Wasser	7,35	6,50
		100,00	

6,5 × 3 = 19,5 und 6,5 × 2 = 13.

B. Schwefeligsaure Salze.

Regel. *In den neutralen schwefeligsauren Salzen enthält die Säure 2 mal so viel Sauerstoff als die Base.*

Schwefelig-saurer Baryt				Sauerst.
	Schwefelige Säure	28,84	-	14,42
	Baryt - - -	69,74	-	7,5
	Wasser - -	1,42	-	1,25
		100,00		

1,25 × 6 = 7,5; 1,25 × 12 = 15 und 7,5 × 2 = 14,6; zugleich ersieht man aus der Zusammensetzung dieses Salzes und der des schwefelsauren Baryts, dafs der Baryt in den schwefelsauren und schwefeligsauren Salzen mit einerlei Menge Schwefel, nämlich mit 20,9 auf 100 Theile Baryt, verbunden ist.

C. Kohlensaure Salze.

Regel. *In den kohlensauren Salzen enthält die Säure 2 oder 4mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base, je nachdem das Salz ein neutrales, oder ein saures ist.*

Kohlensaurer Baryt				Sauerst.
	Kohlensäure	22,1	- -	16,05
	Baryt - -	77,9	- -	8,15
		100,0		

Kohlensaurer Kalk				Sauerst.
	Kohlensäure	43,6	- -	31,66
	Kalk - -	56,4	- -	15,88
		100,0		

Trocknes kohlensaures Natron				Sauerst.
	Kohlensäure	41,243	- -	29,95
	Natron - -	58,757	- -	15,07
		100,000		

Krystallisirtes kohlensaures Natron				Sauerst.
	Kohlensäure	52	- -	37,76
	Natron - -	37	- -	9,49
	Wasser - -	11	- -	9,70
		100		

9,49 × 4 = 37,96

Kohlensaures Bleioxydul	Kohlensäure	16,5	- -	11,98	Sauerst.
	Bleioxydul	83,5	- -	5,97	
		100,0			

Kohlensaures Kupferoyyd	Kupferoxyd	71,70	- -	14,34	Sauerst.
	Kohlensäure	19,73	- -	14,33	
	Wasser -	8,57	- -	7,56	
		100,00			

Dafs hier die Sauerstoffmenge des Wassers, doppelt genommen, etwas zu grofs gegen den Sauerstoffgehalt der Säure oder der Base ausgefallen ist, mag davon herrühren, dafs dieses Salz durch das Trocknen nicht völlig seines *überschüssigen* Wassers beraubt werden kann.

D. Salzsaure Salze.

Regel. *In den neutralen salzsauren Salzen enthalt die Säure 2 mal, und in den überoxygenirt salzsauren Salzen* 8 *mal so viel Sauerstoff als die mit ihr verbundene Base.*

Salzsaurer Baryt	Salzsäure	23,549	- - -	13,75	Sauerstoff
	Baryt	61,852	- - -	6,49	
	Wasser	14,799	- - -	13,05	
		100,000			

Salzsaurer Kalk	Salzsäure	24,686	- - -	14,54	Sauerstoff
	Kalk	25,711	- - -	7,24	
	Wasser	49,603	- - -	43,77	
		100,000			

$7,24 \times 6 = 43,44.$

Salzsaures Ammoniak	Salzsäure	50,86	- - -	29,95	Sauerstoff
	Ammoniak	31,95	- - -	14,98	
	Wasser	17,19	- - -	15,17	
		100,00			

Salzsaures Kali	Salzsäure	36,566	100,0000	58,9	Sauerst.
	Kali	63,434	173,4766	29,49	
		100,000	273,4766		

Salzsaures Natron	Salzsäure	46,5596	100,000	58,9	Sauers.
	Natron	53,4404	114,778	29,45	
		100,0000	214,778		

Salzsaures Bleioxydul	Salzsäure	19,644	100,00	58,9	Sauerst.
	Bleioxydul	80,356	409,06	29,24	
		100,000	509,06		

Dieses Salz enthält kein Krystallwasser; das Knistern desselben in der Hitze kommt blos von etwas mechanisch eingeschlossenem Wasser her.

Salzsaures Silberoxydul	Salzsäure	19,035	100,00	58,9	Sauerst.
	Silberoxydul	80,965	425,35	29,43	
		100,000	525,35		

Salzsaures Kupferoxydul	Salzsäure	27,04	100,0	58,9	Sauerst.
	Kupferoxydul	72,86	261,6	29,06	
		100,00	361,6		

Salzsaures Kupferoxyd	Salzsäure	40,62	100,00	58,9	Sauerst.
	Kupferoxyd	59,38	146,18	29,24	
		100,00	246,18		

Basisches salzsaures Kupferoxyd	Salzsäure	14,55	100,0	58,9	Sauerst.
	Kupferoxyd	85,45	587,3	117,46	
		100,00	687,3		

58,9 × 2 = 117,8; in diesem *basischen* Salze beträgt also der Sauerstoff der Säure nur halb so viel als der der Base.

Da sich aus dem überoxygenirt salzsauren Kali durch Glühen 6 mal so viel Sauerstoff entbindet, als das in dem rückständigen salzsauren Kali befindliche Kali von diesem Stoffe enthält, und in dem salzsauren Kali die Säure 2 mal so viel Sauerstoff als die Base besitzt, so muſs in dem überoxygenirt salzsauren Kali die Säure 8 mal so viel Sauerstoff als die Base enthalten.

E. Salpetersaure Salze.

Regel. *In den neutralen salpetersauren Salzen enthält die Säure 6 mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base; vorausgesetzt, daſs hier die Salpetersäure als aus 13,12 Ammonium (dem Metall) und 86,88 Sauerstoff zusammengesetzt, gemeint sey.*

			Sauerst.
Salpetersaurer Baryt	Salpetersäure	100,00	86,88
	Baryt	140,73	14,73
		240,73	

14,73 × 6 = 88,38; der geringe Unterschied zwischen 86,88 und 88,38 kann hier nicht in Betracht kommen.

			Sauerstoff
Salpetersaures Ammoniak	Salpetersäure	67,625	58,74
	Ammoniak	21,143	9,91
	Wasser	11,232	9,91
		100,000	

9,91 × 6 = 59,46. Salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Ammoniak zusammengemischt, verändern ihre Neutralität nicht. Wenn nun 100 Th. Salpetersäure eine Menge Base sättigen, die nach der gleich anzugebenden Analyse des salpetersauren Bleioxyduls gegen 14,66 Sauerstoff enthält, so mufs auch von der Salpetersäure eine Menge Ammoniak gesättigt werden, die gegen 14,66 Sauerstoff besitzt; oder die Salpetersäure mufs eine Menge Ammoniak binden, deren Sauerstoffgehalt $\frac{1}{6}$ von dem der Säure ausmacht. Als Berzelius den Wasser- und Ammoniakgehalt durch das Experiment zu erforschen suchte, so bekam er ein der Berechnung so nahe kommendes Resultat, dafs man das obige Verhältnifs, als der Wahrheit sehr nahe kommend, ansehen kann. Nimmt man auf die Elemente dieses Salzes Rücksicht, so enthält es doppelt so viel Sauerstoff, als zur Sättigung des in ihm befindlichen Wasserstoffes erforderlich ist; betrachtet man die Salpetersäure in diesem Salze als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, so verhält sich erstere zum Stickstoffe des Ammoniaks wie 5 : 4 und das Ammonium (das Metall) in den Ammoniak verhält sich zu dem Ammonium in der Salpetersäure wie 6 : 5. Die Analyse dieses Salzes scheint Berzelius einen Beweis für den Sauerstoffgehalt des Wasserstoffes abzugeben, denn betrachtet man die Salpetersäure als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, so wäre nur der Wasserstoff die Ursache, dafs der Sauerstoff der Säure kein Multiplum von dem der Base ist.

Salpetersaures Bleioxydul							
	Bleioxydul	67,2	-	205,1	-	14,66	Sauerst.
	Salpetersäure	32,8	-	100,0	-	86,88	
		100,0		305,1			

Da die Zerlegung dieses Salzes vermöge seiner chemischen Natur richtigere Resultate, als irgend ein anderes salpetersaures Salz, geben kann, so scheint daraus hervorzugehen, daſs 100 Theile Salpetersäure eine Menge Base sättigen, die 14,66 Sauerstoff enthält. Wäre nach Gay-Lussac's Bestimmungen die Salpetersäure aus 30,5 Stickstoff und 69,5 Sauerstoff zusammengesetzt, so wäre dieser Sauerstoffgehalt kein Multiplum nach einer ganzen Zahl von 14,66. Besteht aber die Salpetersäure aus 13,12 Ammonium und 86,88 Sauerstoff, so ist 14,66 × 6 = 87,96; und da diese Zusammensetzung der Proportionslehre bis auf 1 p. C. angemessen ist, so scheint dieses einen Beweis mehr für die Zusammensetzung des Stickstoffes abzugeben.

			Sauerstoff
Salpetersaures Wismuth-Oxydul	Salpetersäure	33,7	29,28
	Wismuthoxydul	48,8	4,94
	Wasser	17,5	15,40
		100,0	

4,94 × 6 = 29,64 und 4,94 × 3 = 14,82; da dieses Salz durch die feuchte Atmosphäre so leicht zersetzbar ist, so kann das Experiment kein mit der Regel ganz genau stimmendes Resultat geben.

			Sauerst.
Basisches salpetersaures Bleioxydul	Salpetersäure	19,5	17,0
	Bleioxydul	80,5	5,7
		10,0	

5,7 × 3 = 17,1. Dieses Salz erhielt Berzelius durch die Einwirkung von etwas ätzendem Ammoniak auf das neutrale salpetersaure Blei.

Ueberbasisches salpetersaures Bleioxydul	Salpetersäure	9,58	- - 6,66	Sauerstoff
	Bleioxydul	88,10	- - 6,299	
	Wasser	2,52	- - 2,050	
		100,00		

Berzelius erhielt dieses Salz durch Digestion des basischen Bleioxyduls mit Aetzammoniak. Wird die Salpetersäure hier aus Ammonium und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, so entsprechen die 8,411 Sauerstoff von den 9,58 Th. Säure der oben aufgestellten Regel gar nicht. Nimmt man hingegen an, daſs die Säure aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sey, so enthalten die 9,58 Th. Säure 6,66 Sauerstoff, welches einen gleichen Sauerstoffgehalt mit dem Bleioxyd anzuzeigen scheint. Eine wiederholte Zerlegung dieses Salzes gab Berzelius dieselben Resultate. Da nun der Annahme, daſs die Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff bestehe, durch die Analyse des *neutralen* salpetersauren Bleioxyduls, widersprochen wird, so fand sich Berzelius bewogen, das neutrale salpetersaure Bleioxydul noch öfters und mit der gröſsten Sorgfalt zu zerlegen, aber er fand, bis auf die unbedeutensten Abweichungen, dasselbe Bestandtheilverhältniſs. Weil also hier kein Irrthum im Experiment Statt finden kann, so glaubt Berzelius annehmen zu müssen, daſs in dem *überbasischen* salpetersauren Bleioxydul entweder eine doppelte basische Verbindung vorkomme, oder daſs die groſse Menge an Basis den Sauerstoff in dem Stickstoffe so fest halte, daſs sein Verhalten als Sauerstoff aufhöre, mithin nicht in Rechnung gebracht werden könne; und daſs also in den, mit der gröſstmöglichsten Menge Base verbundenen, salpetersau-

halt an Oxyd bestimmte Berzelius durch das Glühen des Salzes, der Verlust von 20 p.C. der in Säure und Wasser bestehen mufste, weil *flüssige* salpetrige Säure entstand, kann nur in dem Verhältnisse von 15,6 : 6,4 zugegen seyn, wenn Uebereinstimmung mit der Regel stattfinden soll. Nimmt man hier als das Radical der salpetrigen Säure den Stickstoff, so wird man keine Uebereinstimmung mit der Regel finden, wohl aber, wenn die salpetrige Säure aus 15,88 Ammonium und 84,12 Sauerstoff bestehend angenommen wird, wornach auch der Sauerstoffgehalt von den 15,6 Th. Säure berechnet ist.

Ueberbasisches salpetrigsaures Bleioxydul				Sauerst.
	Bleioxydul	89,825	-	6,42
	Salpetrige Säure	10,175	-	6,4
		100,000		

Dieses Salz wird nach Berzelius erhalten, wenn man das salpetersaure Bleioxydul lange mit Blei kocht. Es schiefst zu einem ziegelfarbigen kleinschuppigen Salze an. Die Auflösung dieses Salzes zersetzt sich in der Luft, so wie auch mit ungekochtem Wasser. Das trockene Salz ist an der Luft beständig. Durch Erhitzung verliert es alles Wasser, ohne zersetzt zu werden, weshalb Berzelius annimmt, dafs es kein Krystallwasser enthalt. Durch das Glühen von 100 Th. bleiben 89,825 Bleioxydul zurück. Man sieht, dafs die Sauerstoffmengen des Oxyds und der Säure in keinem richtigen Verhältnisse mit einander stehen, wenn die Säure aus Ammonium und Sauerstoff zusammengesetzt ist, denn jene 10,175 Säure würden in diesem Falle 8,55 Sauerstoff enthalten. Setzt man aber für die Bestandtheile der Säure den Stickstoff und Sauer-

stoff so beträgt letzterer in 10,175 Säure 6,4; und hieraus geht abermals hervor, *daſs in den salpetersauren und salpetrigsauren Salzen, worin die Säure mit der gröſsten Menge Basis verbunden ist, also in den überbasischen Salzen, der Sticksstoff als einfacher Körper auftritt.* Die Erscheinungen zusammengenommen, die Berzelius bei der Bildung der basischen salpetrigsauren Salze wahrgenommen hat (die ich aber, um nicht zu weitläufig zu werden, übergehen muſs) gaben ihm einen groſsen Beweis für die Zusammensetzung des Stickstoffes und mithin auch des Ammoniaks aus Sauerstoff u. s. w. ab.

G. Phosphorsaure Salze.

Regel. *In den neutralen phosphorsauren Salzen enthält die Säure 2 mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base.*

Phosphorsaurer Baryt	Phosphorsäure	27,8	15,13 Sauerst.
	Baryt	72,2	7,56 Sauerst.
		100,0	
Phosphorsaures Bleioxydul	Phosphorsäure	20,809	11,32 Sauerst.
	Bleioxydul	79,191	5,66 Sauerst.
		100,000	

H. Weinsteinsaure Salze.

Regel. *In den neutralen weinsteinsauren Salzen enthält die Säure 5 mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base; oder: 100 Th. Weinsteinsäure sättigen eine Menge Base, die nach der Analyse des weinsteinsauren Bleies 11,7 Sauerstoff enthält.*

Neutrales weinsteinsaures Kali	Weinsteinsäure	58,69	100,0	56,584	Sauerst.
	Kali - -	41,31	70,4	11,96	
		100,00	170,4		

In 100 Theilen Weinsteinsäure nimmt Berzelius 56,584 Sauerstoff an. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser.

Saures weinsteinsaures Kali	Weinsteinsäure	70,45	40,24	Sauerstoff.
	Kali - - -	24,80	4,206	
	Wasser - -	4,75	4,192	
		100,00		

Da in diesem Salze der Sauerstoffgehalt der Base und der des Wassers einander gleich sind, so ist dieses Salz als ein Doppelsalz anzusehen, das 2 Basen, nämlich das Kali und das Wasser, enthält.

Weinsteinsaures Bleioxydul	Weinsteinsäure	37,75	100,00	56,584	Sauerst.
	Bleioxydul -	62,25	164,87	11,788	
		100,00	264,87		

I. Sauerkleesaure Salze.

Regel. *In den neutralen sauerkleesauren Salzen enthält die Säure 3mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base, oder 100 Th. Sauerkleesäure sättigen eine Menge Base, die, nach der Analyse des sauerkleesauren Bleioxyduls, 21,2 Sauerstoff enthält, angenommen, daſs in der Sauerklessäure 63,6 p. C. Sauerstoff vorkommen.*

Sauerkleesaures Ammoniak	Sauerkleesäure	59,37	37,76	Sauerstoff.
	Ammoniak -	26,88	12,58	
	Wasser - -	13,75	12,15	
		100,00		

Dafs diese auf Berechnung sich gründende Zusammenstellung richtig ist, habe ich in der ersten Abtheilung dieser Abhandlung gezeigt.

					Sauerst.
Sauerklee-saures Bleioxydul	Sauerkleesäure	25,2	100,0	63,6	
	Bleioxydul	74,8	296,6	21,2	
		100	396,6		

Hieher sind nun noch alle von mir untersuchten sauerkleesauren Salze zu zählen; sie geben den vollständigsten Beweis für die eben aufgestellte Regel über die sauerkleesauren Salze ab.

K. Essigsaure Salze.

Regel. 100 *Theile Essigsäure sättigen eine Menge Basis, die gegen* 16 *Sauerstoff enthält.*

					Sauerst.
Essigsaurer Kalk	Essigsäure	64,218	100,00		
	Kalk	35,782	55,74	15,71	
		100,000	155,74		

Den Sauerstoffgehalt der Essigsäure habe ich hier weggelassen, weil mir noch keine Bestimmung desselben von Berzelius bekannt ist.

			Sauerstoff.
Essigsaures Natron	Essigsäure	36,95	
	Natron	22,94	5,897
	Wasser	40,11	35,397
		100,00	

5,897 × 6 = 35,382; der Sauerstoff des Wassers ist also das Sechsfache von dem der Base.

L. Citronensaure Salze.

Regel. 100 *Th. Citronensäure sättigen eine Menge Base, die* 14,3 *Sauerstoff enthält.*

Diese Regel ist hergeleitet aus dem Bestandtheilverhältnisse des

					Sauerst.
Citronensauren Bleioxyduls	Citronensäure	33,33	100		
	Bleioxydul	66,67	200	14,3	
		100,00			

M. Arseniksaure Salze.

Regel. *In den arseniksauren Salzen enthält die Säure 2 mal so viel Sauerstoff als die Base.*

					Sauerst.
Arseniksaures Bleioxydal	Arseniksäure	29,6317	100,0	33,96	
	Bleioxydul	70,3683	237,5	16,98	
		100,0000	337,5		

N. Arsenigsaure Salze.

Regel. *In den neutralen arsenigsauren Salzen enthält die Säure 3 mal so viel Sauerstoff als die mit ihr verbundene Base.*

					Sauerst.
Arsenigsaures Bleioxydul	Arsenige Säure	45,667	100,000	25,52	
	Bleioxydul	54,333	118,977	8,5	
		100,000	218,977		

O. Antimonsaure Salze.

Regel. *In den neutralen antimonsauren Salzen enthält die Säure 6 mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base.*

					Sauerst.
Antimonsaures Kali	Antimonsäure	79,2	100,0	27,12	
	Kali	20,8	26,3	4,471	
		100,0	126,3		

Es ist aber 4,471 × 6 = 26,826. Dieses Salz wurde durch Glühen des Antimons mit Salpeter und durch Kochen und Auslaugen des verpufften Rückstandes mit Wasser und dann durch Verdunstung der Flüssigkeit als eine halbdurchsichtige und in völlig trocknem Zustande als eine emaile weiſse Masse von Berzelius dargestellt.

Saures antimonsaures Kali				Sauerst.
	Antimonsäure	100,00	-	27,12
	Kali - -	11,33	-	1,92
		111,33		

Dieses Salz enthält halb so viel Kali, als das vorige; daſs diese Annahme mit dem Experiment nicht ganz stimmt, liegt in der groſsen Schwierigkeit solche Verbindungen rein darzustellen. Das saure antimonsaure Kali ist die durch Verpuffung des Antimons mit Salpeter erhaltene Masse, welche nicht mit Wasser gekocht, sondern blos durch kaltes Wasser von dem anhängenden Salpeter gereinigt wird.

Die übrigen von Berzelius dargestellten Verbindungen der Antimonsäure mit Basen können hier nicht zur Uebersicht aufgestellt werden, weil das quantitative Verhältniſs ihrer Bestandtheile noch nicht durch das Experiment ausgemittelt ist. Ist die obige Regel gegründet, daſs nämlich in den neutralen antimonsauren Salzen die Säure 6 mal so viel Sauerstoff als die mit ihr verbundene Base enthält, so lassen sich die Bestandtheilverhältnisse dieser Salze, von denen der Sauerstoffgehalt der Basen bekannt ist, leicht berechnen.

P. Antimonigsaure Salze.

Regel. *In den neutralen antimonigsauren Salzen enthält die Säure 4 mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base.*

Antimonigsaures Kali				Sauerst.
	Antimonige Säure	76,6	100,000	21,81
	Kali	23,4	30,549	5,19
		100,0	130,549	

Es ist aber $5{,}19 \times 4 = 20{,}76$. Dieses Salz erhielt Berzelius, indem er weifses Oxyd (antimonige Säure) mit Kali kochte, glühte und die durch das Auslaugen erhaltene Flüssigkeit zur Trockenheit verdunstete.

Die übrigen antimonigsauren Salze können hier ebenfalls keine Stelle finden, insofern sie nämlich den practischen Beweis für die Richtigkeit der eben angeführten Regel geben sollen, weil Berzelius das Bestandtheilverhältnifs nicht bestimmt hat. Ist es gegründet, dafs in diesen Salzen die Säure 4 mal mehr Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base besitzt, so läfst sich auch das Quantitative leicht berechnen.

Q. Zinnsaure Salze.

Unter die Salze lassen sich auch noch die Verbindungen des weifsen und gelben Zinnoxyds mit andern Basen zählen, von denen Berzelius das neutrale und basische zinnsaure Kali und den zinnsauren Baryt näher untersucht hat.

Zinnsaures Kali (Verbindung des gelben Zinnoxyds mit Kali)			Sauerstoff
	Gelbes Zinnoxyd	3,40	0,7425
	Kali	0,44	0,076
		3,84	

Es ist aber 0,076 × 10 = 0,76. Dieses Salz stellte Berzelius dar durch Kochen des Hydrats vom gelben Oxyd mit Aetzkalilauge, und durch Niederschlagung der neutralen Verbindung vermittelst Alkohol. Der Niederschlag geglüht und mit Salzsäure behandelt gab 0,7 salzsaures Kali und 3,4 Zinnoxyd.

Basisches zinnsaures Kali (basische Verbindung des gelben Zinnoxyds mit Kali)			Sauerstoff.
	Zinnoxyd	193,2	42,00
	Kali	12,6	2,04
		205,2	

Es ist aber 2,04 × 20 = 40,8.

Berzelius erhielt dieses Salz, indem er eine sehr stark verdünnte Kalilauge mit dem Hydrat des gelben Oxyds so lange kochte, als noch etwas aufgelöst wurde. Die zur Trockenheit abgedampfte Auflösung wurde dann durch Salpetersäure zerlegt. Sind die Bestimmungen dieser beiden Salze richtig, denen jedoch selbst Berzelius, aus leicht zu findenden Gründen, nicht vieles Zutrauen beilegt, so wird in den *neutralen* zinnsauren Salzen die Säure (das gelbe Oxyd) 10 mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base besitzen.

Zinnsaurer Baryt Verbindung des gelben Zinnoxyds mit Baryt)			Sauerstoff.
	Gelbes Zinnoxyd	300	65,4
	Baryt	79	8,3
		379	

Es ist aber 8,3 × 8 = 66,4

Dieses Salz erhielt Berzelius, wenn er eine verdünnte Auflösung des zinnsauren Kali in Wasser mit Barytwasser vermischte. Der geglühte und mit

Salzsäure behandelte Niederschlag gab 500 Th. Oxyd gegen 79 Th. Baryt.

Nach der Zerlegung dieses Salzes enthält die Säure der neutralen zinnsauren Salze nur 8mal so viel Sauerstoff als die Base. Die Erfahrung wird lehren, welche Regel für diese Art von Verbindungen anwendbar ist.

R. Tellursaure Salze.

Das Telluroxyd bildet mit Säuren und mit Basen Salze, so daſs es demnach bald als eine Säure bald als eine Base angesehen und auch benannt werden kann, je nachdem sein electrochemisches Verhältniſs gegen andere Körper auftritt. Von den tellursauren Salzen, die Berzelius dargestellt hat, ist blos das tellursaure Bleioxyd auf das quantitative Verhältniſs von ihm untersucht worden.

Regel. *In den neutralen tellursauren Salzen enthält die Säure 2mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base.*

Tellursaures Bleioxyd				Sauerst.
	Bleioxyd	1,156	- -	0,0827
	Telluroxyd	0,844	- -	0,168
		2,000		

Es ist aber $0{,}0827 \times 2 = 0{,}1654$.

Dieses Salz kommt als Niederschlag beim Zusammenwirken des neutralen essigsauren Bleies und des tellursauren Kali hervor. Geglüht, mit Salpetersäure aufgelöst und mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen, gab es den Gehalt an Bleioxyd zu erkennen; der Rest muſste Tellursäure seyn.

S. Hydrotellursaure Salze.

Auch der Tellurwasserstoff kann als eine Säure auftreten, und das Tellur kann mithin drei verschiedene Reihen von Salzen hervorbringen: *a*) Salze, worin das Telluroxyd als Base vorkommt, *b*) Salze, worin es die Säure vorstellt und *c*) Salze, in denen der Tellurwasserstoff die Säure ist. Man sieht nun schon, wie relativ der Begriff von Säure und Base ist. Ob es aufser dem hydrotellursauren Kali noch mehrere Verbindungen des Tellurwasserstoffes mit Basen giebt (was nicht zu bezweifeln ist) mufs noch näher untersucht werden. Nach Berzelius besteht das

Hydrotellursaure Kali aus			
Hydrotellursäure	61,86		
Kali - -	82,46	- 14,02	Sauerst.
	144,32		

Um das Hydrotellurkali darzustellen, schmolz Berzelius Tellurium und Kalium zusammen und übergofs dieses Product mit Wasser, wodurch sich dieses, mit Hinterlassung eines Theils Tellurium, zu einer purpurfarbenen Flüssigkeit ohne alle Gasentbindung auflösete und somit das hydrotellursaure Kali darstellte. An der Luft zerlegt sich diese Verbindung; es scheiden sich 60 Th. metallisches Tellurium aus, und die Flüssigkeit giebt mit Salzsäure 150 Th. salzsaures Kali, welche 82,46 reines Kali enthalten. Diese Menge Kali besitzt 14,02 Sauerstoff, und würden die 60 Th. Tellurium im Hydrotellurkali oxydirt, so würden das Kali und das Telluroxyd gleiche Mengen Sauerstoff enthalten, denn um 60 Th. Tellurium zu oxydiren, werden 14,9 Sauerstoff erfordert. Da sich bei der Bildung des Hydrotellurkali aus Tellurkalium und Wasser kein Gas entbin-

det, so folgt daraus, dafs das in dem Hydrotellurkali vorkommende Tellur genau diejenige Menge Wasserstoff enthält, welche das Kalium bei seiner Verwandlung (Oxydirung) in Kali freigemacht hat. Hieraus ergiebt sich nun auch die Zusammensetzung des Tellurwasserstoffes, denn da in 100 Th. Kali 17 Th. Sauerstoff vorkommen, so sind in 82,46 Th. Kali 14,01 davon enthalten; 14,01 Th. Sauerstoff erfordern aber 1,86 Wasserstoff zur Wasserbildung, denn, 88,25 : 11,75 = 14,01 : 1,86; auf 60 Th. Tellur kommen also 1,86 Wasserstoff, und mithin besteht der *Tellurwasserstoff* aus

Tellurium	100,0
Wasserstoff	3,1
	103,1

Wir sehen also, dafs der Tellurwasserstoff im Hydrotellurkali gerade so viel Wasserstoff besitzt, als erforderlich ist, um mit dem Sauerstoff des Kali Wasser zu bilden, wie es der Fall mit den Schwefelwasserstoffverbindungen ist; und dieses Verhältnifs ist auch die Bedingung zur Entstehung solcher Salzverbindungen. Im Arsenik- und Phosphorwasserstoffgas kommt die Hälfte mehr Wasserstoff als zur Wasserbildung mit dem Sauerstoffe der Salzbase erforderlich wäre, vor, wenn beide Gasarten mit einem dem ihrigen gleichen Volumen einer gasförmigen Salzbase vermischt würden. Daher kennen wir auch keine Verbindung dieser beiden Gasarten mit Salzbasen, da der überflüssige Wasserstoff aller Verbindung entgegen wirkt. Aber auch bei dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnisse des Wasserstoffes zum Sauerstoff ist keine Verbindung möglich,

wenn die brennbaren Radicale in einem unrichtigen Verhältnisse stehen; so kommen im Hydrotellurkali 60 Th. Tellurium gegen 82,46 Kali vor, würden die 60 Th. des ersteren oxydirt, so könnten sie mit dem Kali gerade ein *basisches* tellursaures Kali geben. Da in den *neutralen* tellursauren Salzen die Säure 2 mal so viel Sauerstoff als die mit ihr verbundene Base enthält, und wir gesehen haben, dafs 60 Th. Tellurium so viel Sauerstoff zur Oxydirung brauchen, als in 82,46 Th. Kali vorkommen, so enthielte dieses basische Salz noch einmal so viel Kali als das neutrale, und wäre mithin ganz der Regel entsprechend gebildet.

T. Verbindungen der Säuren mit Wasser.

Schwefelsäure: diese Säure kann im freien Zustande nicht völlig entwässert werden; sie hält immer eine solche Menge Wasser zurück, die $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoffe der Säure, also so viel Sauerstoff enthält, als eine Base, die von dieser Säure gesättiget wird. Man mufs defshalb dieses Wasser als einen Körper ansehen, der die Stelle einer Base vertritt, und nur durch eine stärkere Base vertrieben werden kann.

Salzsäure: dafs diese Säure nicht ohne Wasser darstellbar ist, abgesehen von Davy's Ansichten, ist bekannt. Die Menge Wasser, welche diese Säure enthält, reicht gerade hin, diejenige Menge Metall zu oxydiren, welche zu einer neutralen Verbindung erforderlich ist. Es ist defshalb auch dieses Gas als ein Salz zu betrachten, da sein Wasser die Stelle einer Base vertritt.

Salpetersäure: auch diese Säure kann n
ohne Wasser bestehen; will man dieses ohne Hin
thun einer stärkern Base z. B. durch Wärme
ihr entfernen, so zerfällt sie in salpetrige Säure
Sauerstoffgas.

Sauerkleesäure: diese Säure enthält im kryst
sirten Zustande 0,42 Wasser, wovon ⅔ durch
Verwittern davongehen. Es halten also 100 Th
wesentliche Säure nach dem Verwittern 24,158 W
ser zurück, welche genau 21,2 Sauerstoff enthal
eine Menge, die gerade hinreichend ist, so viel
nes Radicals zu oxydiren, als erforderlich ist,
der Säure eine neutrale Verbindung darzustel
Der Theil des Wassers, der durch Verwittern f
geht, ist daher als Krystallwasser zu betrachten,
wie das rückständige Drittel die Stelle einer
vertritt. Da sich in dieser Säure nach Berzelius
Sauerstoff befinden, so enthält das sämmtliche W
ser der krystallisirten Säure 21,2 × 3 = 63,6
gerade so viel Sauerstoff als die Säure.

Citronensäure: 100 Th. dieser Säure entha
im krystallisirten Zustande 20,85 Wasser, das halb
viel Sauerstoff (18,4) als die Säure enthält, wo
durch Erhitzung gegen 7,08 p. C. verloren gehen
bleiben also ohngefähr ⅔ zurück, und diese entha
so viel Sauerstoff als eine Base, die mit dieser Sä
eine neutrale Verbindung eingeht. Und so vert
auch dieses Wasser, das durch Erhitzung ni
wohl aber durch eine andere Base ausgetrieben w
den kann, ganz die Stelle einer Base.

Weinsteinsäure: nach Berzelius besteht d
aus

Kohlenstoff	39,206
Wasserstoff	4,410
Sauerstoff	56,384
	100,000

Da sich in 100 Th. krystallisirter Säure 11,25 Wasser befinden, und mithin auf 100 Th. trockner Weinsteinsäure 12,7 Wasser kommen, worin sich 11,2 Sauerstoff befinden, und 100 Th. dieser Säure eine Menge Bleioxydul sättigen, die 11,7 Sauerstoff enthält, so befindet sich in der krystallisirten Säure eine Menge Wasser, die so viel Sauerstoff besitzt, als eine Base, die von dieser Säure gesättigt wird. Diese Säure enthält also im krystallisirten Zustande kein Krystallwasser, denn der ganze Wassergehalt vertritt die Stelle einer Base.

U. Verbindungen der Alkalien, Erden und Metalloxyde mit Wasser.

Das Kali und Natron enthalten wahrscheinlich eine Menge Wasser, die so viel Sauerstoff hat, als in diesen beiden Basen vorkommt, und da sich dieses, wie bekannt, durch das heftigste Glühen nicht fortschaffen läfst, so mufs es die Stelle einer Säure, die nur durch eine stärkere Säure fortgeschafft werden kann, vertreten.

Der *frischgebrannte Kalk* nimmt so viel Wasser auf, dafs dessen Sauerstoffgehalt dem des Kalkes gleich kommt.

Thonerde. Da die schwefelsaure Thonerde auf 100 Th. Schwefelsäure 42,722 Thonerde enthält und 100 Schwefelsäure eine Menge Base zur Sättigung erfordern, die 19,96 Sauerstoff besitzt, so müssen 100

Th. Thonerde 46,726 Sauerstoff enthalten. Nun
Berzelius, daſs sich 100 Th. trockner Thonerd
54 Th. Wasser, worin 47,6 Sauerstoff befi
sind, verbinden, so daſs man also annehmen
die Thonerde verbindet sich mit einer Menge
ser, die so viel Sauerstoff, als sie selbst enthält

Baryt. Bucholz fand, daſs der krystallisirt
ryt durch Glühen 0,5 am Gewicht verliert, un
ihm zeigte auch Gehlen, daſs der geglühte Baryt
Wasser enthält. Nimmt man nach der An
mit den übrigen Alkalien und Erden an, daſs
nach dem Glühen des Baryts noch eine solche M
Wasser zurückgeblieben ist, die gleichen Sauer
gehalt mit dem Baryt hat, so kann das Krystal
ser 9 oder 10 mal so viel, als das an der Stelle
Säure gebundene Wasser betragen.

Eisenoxyd. Nur durch Einwirkung des
sers auf reines Eisen erhielt Berzelius ein
Hydrat, in welchem das Wasser halb so viel
erstoff, als das damit verbundene Eisenoxyd ent
Ist hingegen das Hydrat mit andern Körper
Verbindung, etwa noch mit Kieselerde, so nim
wahrscheinlich eine Menge Wasser auf, dessen
erstoffgehalt dem des Oxyds gleich ist, denn in
Rasenerzen fand Berzelius immer eine dreifache
bindung von Eisenoxyd, Kieselerde und W
Die Hydrate, die sich Berzelius aus Eisenaufl
gen vermittelst Ammoniak bereitete, waren
nicht rein; sie enthielten *basische* Salze, und k
ten deshalb keine sichern Resultate geben.
das Siliciumeisen gab ihm mit Wasser kein
Hydrat, sondern die dreifache Verbindung vo
senoxyd, Kieselerde und Wasser.

Gelbes Spiefsglanzoxyd (Antimonsäure) giebt mit Wasser ein wahres Hydrat, und wird erhalten wenn man z. E. antimonsaures Kali mit verdünnter Salpetersäure digerirt. Schon durch ein gelindes Erhitzen verliert dieses Hydrat mit dem Wasser auch Sauerstoff; es hinterläfst dabei 88,77 p. C. weifses Oxyd, welche 6,45 Sauerstoff hergegeben haben, so dafs also der Wassergehalt 4,78 Th. beträgt. Es enthalten aber 95,22 Th. gelbes Oxyd 25,81 Sauerstoff und 4,78 Wasser 4,218 davon; und $4{,}218 \times 6 = 25{,}3$. Das Wasser enthält also so viel Sauerstoff als eine Base, die von dieser Säure neutralisirt wird, und vertritt mithin ganz die Stelle einer Base. Dieses Hydrat röthet das Lackmuspapier.

V. Verbindungen von blos brennbaren Körpern.

Regel. *Wenn eine Verbindung von blos brennbaren Körpern bis auf einen gewissen Grad oxydirt wird, so verhalten sich die Sauerstoffmengen der darin vorkommenden Bestandtheile wie in einer Verbindung von oxydirten Körpern.*

Schwefelblei enthält nach Berzelius Versuchen auf 100 Th. Schwefel 648,5 Blei. Nun besteht das *schwefelsaure Bleioxydul* aus:

Bleioxydul	279	u. diese enthalten	259,05 Blei
Schwefelsäure	100	- - - -	40,00 Schwefel
	379		

Es ist aber $\frac{648{,}5 \times 40}{100} = 259{,}4$ und dieses Salz enthält also so viel Schwefel gegen das Blei, als im

Schwefelblei vorkommt. Wird deshalb das Schwefelblei oxydirt, so kann schwefelsaures Bleioxydul entstehen.

Schwefelkupfer enthält nach Berzelius Versuchen auf 1 Th. Schwefel 4 Th. Kupfer. Nun kommt im *schwefelsauren Kupferoxyd* vor:

Kupferoxyd	103,66	enthalten	82,93 Kupfer
Schwefelsäure	100,00	- - -	40,00 Schwefel
	203,66		

Es ist aber $\frac{4 \times 40}{2} = 80$. In diesem Salze ist also noch einmal so viel Schwefel gegen das Kupfer als im Schwefelkupfer vorhanden, nämlich auf 100 Th. Kupfer 48,23 Schwefel. Ferner besteht das *basische schwefelsaure Kupferoxyd* aus:

Kupferoxyd	64,22	enthalten	51,56 Metall
Schwefelsäure	21,28	- -	8,54 Schwefel
	85,50		

Nun ist $4 \times 8{,}54 = 34{,}16$ und $34{,}16 + \frac{34{,}16}{2} = 51{,}24$. In dieser Verbindung kommt also $1\frac{1}{2}$ mal so viel Kupfer gegen den Schwefel als im Schwefelkupfer vor, und auf 100 Th. Kupfer 16,56 Schwefel. Das Verhältnifs des Schwefels in diesem und dem vorhergehenden Salze gegen das Kupfer ist daher wie 1 : 3, denn $16{,}56 \times 3 = 49{,}68$ und beinahe so viel Schwefel kommt auf 100 Th. Kupfer im vorhergehenden Salze. Beide Salze haben also *kein* solches Verhältnifs von Schwefel und Kupfer, als wie im Schwefelkupfer vorkommt. Nimmt man aber ein *schwefelsaures Kupferoxydul* an, so kommen auf 100 Th. Kupfer 12,5 Sauerstoff und auf 25 Schwe-

fel 57,5 Sauerstoff, aber $12,5 \times 5 = 57,5$ und mithin würde das Schwefelkupfer eine ganz der Regel angemessene oxydirte Verbindung geben. Ein *schwefelsaures Kupferoxydul* kennt aber Berzelius nicht, weder seiner Bereitung noch seinen Eigenschaften nach. Proust will es dagegen dargestellt haben, denn nach ihm verbindet sich die concentrirte Schwefelsäure mit dem *unvollkommenen* Kupferoxyde (Kupferoxydul) zu einer weifsen undurchsichtigen Masse, die durchs Erhitzen zersetzt wird und vollkommenes Oxyd zurückläfst, und mit Wasser verbunden das gewöhnliche schwefelsaure Kupfer bildet.

Schwefeleisen im Minimo enthält nach Berzelius auf 100 Th. Eisen 58,75 Schwefel.

Schwefeleisen im Maximo auf 100 Th. Eisen 117 Th. Schwefel.

Im *schwefelsauren Eisenoxydul* kommt vor:

Eisenoxydul	25,7	u. diese enthalten	19,9	Metall
Schwefelsäure	28,9	- - - -	11,56	Schwefel
	54,6			

Es ist aber 19,9 : 11,56 = 100 : 58,09. Es kommen also in dieser Verbindung dieselben Verhältnisse von Eisen und Schwefel, wie im Schwefeleisen im Minimo, vor.

Im *schwefelsauren Eisenoxyd* sind enthalten:

Eisenoxyd	65,5	enthalten	45,42	Metall
Schwefelsäure	100,0	- - -	40,00	Schwefel
	165,5			

Es kommen also in dieser Verbindung auf 100 Th. Metall 88,07 Schwefel, denn $\frac{40 \times 100}{45,42} = 88,07$

Das *basische schwefelsaure Eisenoxyd* bestel
aus:

Eisenoxyd	62,4	enthalten	43,27 Eisen
Schwefelsäure	15,9	- - - -	6,36 Schwefel
	88,3		

$\frac{6,36 \times 100}{43,27} = 14,61$; es kommen also in diesem Salz auf 100 Th. Eisen 14,61 Schwefel. Nimmt man an dafs in dem basischen schwefelsauren Eisenoxyd di geringste Menge Schwefel gegen das Eisen vorkommt so giebt dieser Schwefelgehalt einen Divisor communi für alle Schwefelmengen in den übrigen eben angeführten schwefelsauren Eisensalzen ab; oder die übrige Schwefelgehalte sind Multipla nach einer ganzen Zahl u. s. w. Setzt man also in dem basischen schwefelsauren Eisenoxyd den Schwefel = 14,61 auf 10 Th. Eisen, so hat man

$14,61 \times 4 = 58,44$ den Schwefelgehalt auf 100 Th. Eisen im *schwefelsauren Eisenoxydul*;

$14,61 \times 6 = 87,66$ den Schwefelgehalt auf 100 Th. Eisen im *schwefelsauren Eisenoxyd*; und $14,61 \times 8 = 116,88$ wird den Schwefelgehalt in dem *gewöhnlichen Schwefelkies* oder in dem Schwefeleisen in maximo anzeigen. Wir sehen, dafs diese Bestimmungen von dem oben angeführten Schwefelgehalte auf 100 Th. Eisen in den schwefelsauren Eisensalzen sehr wenig abweichen, und setzt man den Schwefelgehalt (wie Berzelius) statt 14,61 gleich 14,66 im basischen schwefelsauren Eisenoxyd, so ist die Uebereinstimmung noch gröfser. Wir ersehen zugleich, dafs bis jetzt *nur eine* Verbindung des Eisens mit Schwefelsäure vorhanden ist, welche der

Zusammensetzung des Schwefeleisens in Minimo entspricht, nämlich das schwefelsaure Eisenoxydul. Dann hat man auch noch kein schwefelsaures Eisensalz gefunden, welches das Eisen und den Schwefel in dem Verhältnisse des Schwefeleisens im Maximo enthielte. Liefse sich das Schwefeleisen im Maximo oxydiren, so könnten 2 Salze entstehen, ein saures schwefelsaures Eisenoxyd und ein saures schwefelsaures Eisenoxydul, denn 100 Th. Eisen erfordern im ersten Fall 44,25 Sauerstoff, und 117 Th. Schwefel, 175,5 Sauerstoff; es ist aber 44,25 $\times$ 4 = 177 und der Sauerstoffgehalt der Säure wäre das Vierfache von dem der Base. Dieses entspräche aber der Regel für die Zusammensetzung der schwefelsauren Salze *nicht*; denn im sauren Salze müfste die Säure 6 mal (statt 4 mal) so viel Sauerstoff, als die Base, enthalten. Dagegen wäre die Bildung des sauren schwefelsauren Eisenoxyduls möglich, denn 100 Th. Eisen erfordern um Oxydul zu werden 29,5 Sauerstoff und 29,5 $\times$ 6 = 177 = dem Sauerstoff auf 117 Th. Schwefel. Sehr sinnreich sagt Berzelius, dafs, wenn es ein solches Salz *nicht* giebt, sich auch erklären lasse, warum der natürliche Schwefelkies, der allen Einflüssen der Witterung ausgesetzt ist, so beständig bleibt und nicht verwittert. Dann nimmt dieser Chemiker auch an, dafs dieser Körper darum nicht in verdünnten Säuren aufgelöst werden könne, weil sich *auf diesem Wege* der Wasserstoff aus dem Wasser nur in *einem* Verhältnisse mit dem Schwefel (als Schwefelwasserstoffgas nämlich) verbinden lasse; der Schwefelkiefs enthält aber gerade die doppelte Menge Schwefel. Es versteht sich von selbst, dafs hier nicht von an-

dern Schwefelwasserstoff-Verbindungen, die den Schwefel in einem andern Verhältnisse als im Schwefelwasserstoff enthalten, die Rede seyn kann, als z. B. vom Schwefelalkohol u. s. w.

Berzelius Versuche mit dem Schwefeleisen beweisen, daſs die Mengen Schwefel und Sauerstoff, welche zur Sättigung von 100 Th. Eisen erfordert werden, zu einander in demselben Verhältnisse stehen, wie die Mengen Schwefel und Sauerstoff, welche von 100 Th. Wasserstoff gesättigt werden; denn verbinden sich 100 Th. Eisen mit 29,5 Sauerstoff und besteht das Wasser aus 11,75 Wasserstoff und 88,25 Sauerstoff, so müssen, da zur Oxydirung des Eisens 29,5 Sauerstoff aus dem Wasser erfordert werden, 3,929 Wasserstoff (aus dem Wasser, vermittelst Schwefeleisen und Salzsäure) entbunden werden, die nun den mit dem Eisen verbundenen Schwefel, welcher nach dem Experiment 0,58 bis 0,59 beträgt, aufnehmen, und damit Schwefelwasserstoff bilden, der mithin aus 6,244 Wasserstoff und 93,756 Schwefel zusammengesetzt ist. Und somit müssen auch die Mengen Eisen und Wasserstoff, so viel von jedem 100 Th. Schwefel sättigen, in dem Verhältnisse zu einander stehen, wie die Mengen Eisen und Wasserstoff, welche von 100 Th. Sauerstoff gesättigt werden.

Der Sauerstoff des Wasserstoffes kann nur 0,005 von dem ganzen Gewichte des Schwefelwasserstoffes betragen, und nach Berzelius möchte ein Körper, dessen saure Eigenschaften von der Gegenwart des Sauerstoffs abhängen sollen, mehr als 0,005 davon enthalten, abgesehen davon, daſs der Schwefel auſser dem in ihm vorkommenden zufälligen Wasser auch noch Sauerstoff enthalten könnte.

Nimmt man auf die Elemente des Schwefelwasserstoffes und auf die Natur der Basen, mit welchen sich ersterer verbindet, Rücksicht, so ergiebt sich, dafs kein Sauerstoff in der Hydrothionsäure erforderlich ist, wenn diese mit den Basen Salzverbindungen darstellen soll. Diese Verbindungen beruhen auf der Verwandtschaft des Schwefels dieser Säure zum Metall, indem in ihnen diese beiden Körper in demselben Verhältnisse, als in dem Schwefelmetalle, vorkommen; denn der Sauerstoff des Metalls in diesen Salzen kann mit dem Wasserstoffe der Hydrothionsäure gerade Wasser und der Schwefel dieser Säure mit dem Metall Schwefelmetall bilden. Es ist aber einleuchtend, dafs, wenn eine Schwefelwasserstoffverbindung entstehen soll, der Sauerstoff von dem Metalle stärker angezogen werden mufs, als von dem Wasserstoffe; denn wenn dieses der Fall nicht ist, so entsteht Wasser und Schwefelmetall, und hierin liegt der Grund, warum manche Metalloxyde mit dieser Säure keine hydrothionsauren — sondern blose Schwefelverbindungen geben.

Kohlenwasserstoff. 100 Kubikzoll des, von Thomson durch Destillation aus dem Torfe erhaltenen, brennbaren Gases verpuffen gänzlich mit 200 Kubikzoll Sauerstoffgas und geben 100 Kubikzoll Kohlensäure. Dieses Gas enthält also 13,44 Gr. Kohlenstoff und 4,505 Gr. Wasserstoff, welche zur Sättigung von 33,82 Gr. = 100 C. Z. Sauerstoffgas erfordert wurden. Das *Kohlenwasserstoffgas* besteht also aus:

Kohlenstoff	74,896	- - -	298,355
Wasserstoff	25,104	- - -	100,000
	100,000		398,355

Ferner erfordern nach Thomson 100 Kubikzol *Oelbildendes Gas* zu ihrer Verbrennung 300 Kubik zoll Sauerstoffgas und geben 200 Kubikzoll kohlen saures Gas. Es ist also hier der Wasserstoff mi der doppelten Menge Kohlenstoff verbunden; dahe besteht dieses Gas aus:

Kohlenstoff	100,0000 - - -	596,67
Wasserstoff	16,7597 - - -	100,00
	116,7597	696,67

Also nehmen 100 Kohlenstoff in Minimo 16,7 Wasserstoff und 125,818 Sauerstoff auf. Da sich nu 100 Theil Schwefel mit 6,66 Th. Wasserstoff z Schwefelwasserstoff verbinden, und 16,7597 : 125,81 = 6,66 : 49,997 ist, so müſste der Schwefel ein Oxydationsstufe bilden, auf der 100 Theil Schwef 50 Th. Sauerstoff enthalten. Da nun in der schwe feligen Säure gleiche Theile Schwefel und Sauersto vorkommen, so fand sich Berzelius veranlaſst, die niedrigere Oxydationsstufe in der Schwefelsalzsäu aufzusuchen, wie ich auch oben schon einmal ang geben habe. —

Tellurwasserstoff. Man sehe hydrotellursau Salze.

Das Schwefelspieſsglanz enthält auf 100 T Metall 37,3 Schwefel; erstere erfordern 18,6 Saue stoff um Oxydul und letztere 55,95 Sauerstoff u Schwefelsäure zu bilden; es ist aber 18,6 × 3 = 55 = dem Sauerstoff der Säure, was ganz mit der R gel der neutralen schwefelsauren Salze zusammen trifft. Das *schwefelsaure Spieſsglanz* (von dem m noch keine Analyse bekannt ist) muſs daher zusan mengesetzt seyn aus:

Spiefsglanzoxydul	- - - - -	118,60
Schwefelsäure	- - - - -	93,25
		211,85

Schwefelzinn im Minimo sollte nach Berzelius directen Versuchen 21,75 p. C. Schwefel enthalten. 100 Th. Schwefelzinn gaben ihm durch Oxydirung vermittelst Salpetersäure beinahe 100 Th. Oxyd, und es läfst sich mithin der Schwefelgehalt auch durch Rechnung vom Oxyde bestimmen. Es enthält demnach das *Schwefelzinn im Minimo*:

Zinn	78,6	78,25	- -	100,000
Schwefel	21,4	21,75	- -	27,234
	100,0	100,00		127,234

Schwefelzinn im Medio. 3 Gr. vom Schwefelzinn im Minimo wurden mit Schwefel geglüht und gaben ein graugelbes metallischglänzendes Musivgold, welches 3,53 Gr. wog. Es nahm auf diesem Wege nicht mehr als 0,53 Gr. Schwefel, und mithin mit wenigem Unterschied die Hälfte von dem Schwefel, welchen es zuvor enthielt, auf. Es besteht demnach dieses Schwefelzinn aus:

Zinn	71,0	- - - -	100,000
Schwefel	29,0	- - - -	40,851
	100,0		140,851

Schwefelzinn im Maximo, *gewöhnliches Musivgold.* Dessen complicirte Bereitungsart ist bekannt. Berzelius hält nur das Musivgold für rein und mit Schwefel gesättigt, welches sich während der Bereitung in goldgelben Krystallschuppen sublimirt. Da dessen Menge aber selten grofs ausfällt, so oxydirte Berzelius ein nicht sublimirtes Musivgold vermittelst

Königswasser und zerlegte die oxydirte Verbindung mit salzsaurem Baryt. 3 Gr. Musivgold gaben 7,4625 Gr. geglühten schwefelsauren Baryt, welche 1,03 Schwefel enthalten. Das Experiment giebt also auf 100 Th. Zinn 52,3 Schwefel, also nicht gar doppelt so viel Schwefel, als im Schwefelzinn im Minimo vorkommt. Wahrscheinlich ist das sublimirte Musivgold mehr mit Schwefel gesättigt, und man kann deshalb annehmen, daſs das Schwefelzinn im Maximo, oder das eigentliche Musivgold, doppelt so viel Schwefel, als das Schwefelzinn im Minimo enthält, und deshalb zusammengesetzt ist aus:

Zinn - - - - - -	100,000
Schwefel - - - - - -	54,468
	154,468

Wir wollen nun sehen, welche Salze entstehen könnten, wenn diese 3 von Berzelius dargestellten und untersuchten Schwefelzinnsorten oxydirt würden. Im Schwefelzinn im Minimo kommen auf 100 Th. Zinn 27,234 Th. Schwefel, erstere geben mit 13,6 Sauerstoff 113,6 Zinnoxydul, letztere mit 40,84 Sauerstoff 68,074 Schwefelsäure. Es bestünde demnach das schwefelsaure Zinn aus:

Zinnoxydul	113,600	enthalten	13,6	Sauerstoff.
Schwefelsäure	68,074	- -	40,84	
	181,674			

Es ist aber 13,6 × 3 = 40,8 und der Sauerstoff der Säure wäre ganz nach der Regel der *neutralen* schwefelsauren Salze das Dreifache von dem der Base. Mir ist noch keine Bestimmung des quanti-

tativen Verhältnisses der Bestandtheile des schwefelsauren Zinnes bekannt, aber es ist nicht zu bezweifeln, dafs eine Analyse dieses Salzes dasselbe Bestandtheilverhältnifs geben wird.

Das Schwefelzinn im Maximo enthält noch 1 mal so viel Schwefel, als das im Minimo; es kommen also auf 113,6 Oxydul 136,15 Schwefelsäure, wenn dieses Schwefelzinn oxydirt wird; es enthält also auch noch 1 mal so viel Schwefelsäure als das vorige Salz, und giebt es überhaupt eine solche Zusammensetzung, was noch zu erforschen ist, so wäre diese Verbindung ein *saures* schwefelsaures Zinn, und der Sauerstoff der Säure wäre das Sechsfache von dem der Base, nämlich 13,6 $\times$ 6 = 81,6; und 81,68 beträgt der Sauerstoffgehalt von 136,15 Schwefelsäure.

Was das Schwefelzinn im Medio anbelangt, so kommen auf 100 Th. Zinn 13,6 Th. Sauerstoff um *Oxydul* zu bilden und auf 40,85 Schwefel 61,27 Th. von diesem Stoffe, aber 3 $\times$ 13,6 = 40,8 und der Sauerstoff des Oxyds 3 mal genommen beträgt *weniger*, als der Sauerstoff der Säure; setzt man dagegen auf 100 Th. Zinn 20,4 Sauerstoff, so hat man das Oxyd und 20,4 $\times$ 3 = 61,2 = dem Sauerstoff auf 40,85 Schwefel; was wieder ganz mit der Regel der neutralen schwefelsauren Salze stimmt. Es würde deshalb das Schwefelzinn im Minimo — oxydirt — das schwefelsaure *Zinnoxydul*, das Schwefelzinn im Medio, das schwefelsaure *Zinnoxyd* und das Schwefelzinn im Maximo das *saure* schwefelsaure Zinnoxydul geben. Die Erfahrung wird lehren, ob alle diese Verbindungen darstellbar sind. Sollte auch

dieses der Fall nicht seyn, so bleibt doch immer die von Berzelius aufgestellte Regel: „*brennbare Körper verbinden sich in einem solchen Verhältnisse, dafs, wenn sie bis auf einem gewissen Grade oxydirt werden, der Sauerstoff des einen dem des andern entweder gleich, oder davon ein Multiplum mit einer ganzen Zahl ist.*“ richtig, und erhält durch diese Ansichten eine neue Bestätigung. — Ja dafs die so eben aufgestellte Regel sogar auf die im Schoofse der Erde vorkommenden Körper, auf die Mineralien *), sehr gut anwendbar ist, hat erst kürzlich Berzelius an den Analysen der Tellurmetalle von dem bewährten Analytiker Klaproth sehr schön gezeigt; wir wollen diese noch anführen.

Das *Weifserz* besteht aus:

Tellur	44,75;	diese erfordern zur Oxydirung	11,00	Sauerstoff
Gold	26,75;	- - - - - - -	3,21	
Blei	19,50;	- - - - - - -	1,50	
Silber	8,50;	- - - - - - -	0,62	
	99,50;			

Es ist aber der Sauerstoff des Goldes, Bleies und Silbers, (wenn nämlich diese Verbindung oxydirt würde) $(3{,}21 + 1{,}5 + 0{,}62) \times 2 = 10{,}66 =$ dem Sauerstoff, der zur Oxydirung von 44,75 Tellur erfordert wurde. Wir haben oben gesehen, dafs der Multiplicator für die neutralen tellursauren Salze, wie hier, = 2 ist.

---

*) Vergl. auch was *Gehlen* B. 3. S. 197. in dieser Beziehung sagt. *d. H.*

Das Blättererz aus

Tellur	32,2;	erfordern zur Oxydirung	7,985	Sauerstoff.
Blei .	54,0;	- - - -	4,18	
Gold .	9,0;	- - - -	1,08	
Kupfer	1,5;	- - - -	0,1625	
Silber .	0,5;	- - - -	0,0372	
Schwefel	3,0	um schwefelige Säure zu bilden	3,0 —	
	100,0.			

Das Verhältniſs des Tellurs zum Blei in diesem Erze ist gerade so, daſs wenn beide oxydirt würden, neutrales tellursaures Blei entstehen kann, denn 4,18 × 2 = 8,36 = dem Sauerstoff auf 32,2 Tellur. Ferner wird die Summe des dem Blei, Gold, Kupfer und Silber entsprechenden Sauerstoffs = 5,4597 zwei mal genommen 10,9194 geben, welche Zahlen mit der Summe des Sauerstoffs des Tellurs und des der schwefeligen Säure = 10,985 so gut zusammenstimmen, daſs es klar ist, daſs dieses Erz durch Oxydirung tellursaure Salze u. s. w. hervorbringen muſs.

Das Schrifterz (aurum graphicum) besteht aus

Tellur	60	erfordern zur Oxydirung	14,8
Gold	30	- - -	4,54
Silber	10	- - -	
	100		

Berzelius vermuthet, daſs hier in der analytischen Bestimmung ein kleiner Fehler vorkommt, und daſs der Sauerstoff des Goldes und des Silbers ¼ von dem des Tellurs betragen mag, wenn die ganze Verbindung oxydirt würde, die dann gleichsam ein saures Tellursalz vorstellen würde.

Bei der vorstehenden kurzen Zusammenstellung von Berzelius wichtigen Untersuchungen war e Hauptabsicht, Belege zu den Gesetzen zu geben die dieser grofse Physiker in seinem, im 2ten Bd dieses Journals mitgetheilten summarischen Bericht aufgestellt hat. Ich habe defshalb manche allgemeinere Ansichten, die schon in diesem Berichte vorkommen, weggelassen, und mich mehr an die Beweismittel derselben gehalten.

Der Denker wird ohnediefs finden, welche wichtige Folgerungen aus Berzelius Untersuchungen noc abzuleiten sind; und es wäre z. B. überflüssig noc etwas über die daraus herzuleitenden Sättigungscapacitäten der Säuren und Basen zu erwähnen. So kan auch nicht die Sprache davon seyn, ob in der Natu blos bestimmte, oder auch unbestimmte Mischungsverhältnisse obwalten. Dieser Gegenstand liegt s klar gegeben da, dafs man sich sehr wundern mufs wie nur noch ein Streit hierüber erhoben werden kann. Machte man nicht schon längst den Unterschied zwischen Auflösung und Lösung, um im ersten Falle eine Verbindung nach einem bestimmten im letztern Falle nach einem unbestimmten Verhältnisse anzudeuten? Wufste man defshalb nicht schon, dafs sich die Körper nach bestimmten und auch nach allmählig fortschreitenden Progressionen vereinigen können? Wäre die Natur in ihren Zusammensetzungen zu sehr an bestimmte Verhältniss gebunden, sie würde uns zu einfach, zu steif, z gesetzmäfsig erscheinen; aber so paart sich das Bestimmte mit dem Unbestimmten, damit auch wied nicht das blos Regellose hervortrete, und die Natu erscheint uns unendlich mannigfaltig und doch r

gelmäfsig. Chemisch verbunden ist alles, was sich nicht durch die blose Wirkung der Schwere trennt, abgesehen von allen übrigen Einflüssen, und das Chemischverbundene kann in einer Lösung und Auflösung bestehen, wenn man diese Benennungen beibehalten will. Man glaube aber nicht, dafs sich die Auflösung (Verbindung nach festen Verhältnissen) blos allein durch eine bestimmte Form z. B. durch Krystallisation u. s. w. characterisire. So wird z. B. das Wasser bei einer gewissen Temperatur nur *eine bestimmte* Quantität eines Salzes *auflösen* können, aber diese (flüssige) Auflösung kann wieder von mehr und unendlich vielem Wasser *gelöst* werden. Es läfst sich also wohl eine Salzauflösung im Wasser in allen Verhältnissen mit Wasser verbinden, *lösen,* aber Salz und Wasser können nicht in allen Verhältnissen aufgelöst werden, wenn ersteres zu viel gegen letzteres wird. Wird also Salz in Wasser aufgelöst, so nimmt letzteres nur eine bestimmte Menge vom erstern auf. Umgekehrt, krystallisirt ein Salz, so wird dieses ebenfalls nur eine bestimmte Menge Wasser binden oder *auflösen*, (vorausgesetzt, dafs es ein Salz ist, das sich mit Krystallwasser verbindet), und wenn es in mehreren Verhältnissen mit Wasser krystallisirt, so geschieht dieses mit dem Einfachen und dem Doppelten dieses letztern, wie ich an dem sauerkleesauren Kalikupfer gezeigt habe. So kennen wir ein Schwefeleisen im maximo und minimo; beide sind Auflösungen, aber mit Schwefeleisen kann noch Eisen zusammengeschmolzen werden, und dieses ist eine Lösung. Selbst die Metalllegirungen fügen sich unter diese Ansicht. Wer hat noch genau untersucht, wann das Maximum der Condensirung

eintritt, wenn zwei Flüssigkeiten verbunden oder zwei Metalle zusammengeschmolzen werden? Das beständige Mischungsverhältniſs des Dianenbaums nach Berzelius, und das der Verbindung von Kupfer und Zink (Messing) unter gewissen Umständen, geben einen Beweis ab, daſs auch den Metalllegirungen die bestimmte und unbestimmte Verbindungsform zukomme. Selbst die gestaltlosesten Körper, die luftförmigen, geben eine feste Verbindungsnorm zu erkennen: wie dieſs z. B. der Fall mit der Salz- und Salpetersäure ist, die ohne eine bestimmte Menge Wasser nicht bestehen können; wenigstens letztere nicht, wenn man bei ersterer auf Davy's Theorie Rücksicht nehmen will.

Daſs also Lösungen und Auflösungen stattfinden, wenn man von erstern das Bestimmte von letzteren das Unbestimmte angedeutet wissen will, ist gar keinem Zweifel unterworfen; *nur sollen wir uns bemühen, darzuthun, unter welchen Umständen die eine oder die andere Verbindungsform auftritt*; und auf diesem Wege hat Berzelius durch seine rastlosen Untersuchungen eine Bahn gebrochen, die für die chemische Wissenschaft von der gröſsten Wichtigkeit ist. Fortgesetzte Untersuchungen werden uns hier dem Ziele näher bringen, und das mehr ausbilden, was uns bis jetzt zum Theil schon gegeben ist. Alo nichts mehr davon. —

Berücksichtigung verdiente aber wohl mehr der Einfluſs, den Berzelius Entdeckungen auf die bekannten Untersuchungen über den angeblichen Sauerstoffgehalt des Ammoniaks und der gewöhnlichen und oxydirten Salzsäure haben. Wenn man auch alle Erscheinungen zusammennimmt, die für den

Sauerstoffgehalt des Ammoniaks sprechen, so fehlt doch immer noch der *reine* Reductionsprozeſs dieses Körpers und so lange dieser nicht ausgeführt ist, wird noch mancher seine Zweifel erheben, wenn gleichwohl die Proportionslehre einen Wahrscheinlichkeitsbeweis mehr für den Sauerstoffgehalt des Ammoniaks abgiebt.

Was die oxydirte Salzsäure anlangt, so hat Davy blos dargethan, daſs sich zwei Ansichten über die Natur dieser Säure geben lassen, und der Sauerstoff in ihr nicht erwiesen ist. Diese Meinung gründet sich besonders darauf, daſs er gefunden hat, die oxydirte Salzsäure gehe mit brennbaren Körpern Verbindungen ein, die *keine* Anzeigen von Sauerstoff wahrnehmen lassen, z. B. die der oxydirten Salzsäure mit Schwefel u. s. w. Wollte man annehmen, daſs diese Säure darum keinen Sauerstoff enthalte, weil sie in Verbindung mit Schwefel keine schwefelige Säure erzeuge, so wäre dieser Schluſs sehr fehlerhaft; denn es kommt ja nicht auf den Sauerstoff allein an, ob diese unvollkommene Säure entstehen soll, sondern mehr auf die Natur des Radicals und der übrigen einwirkenden Ursachen. So fand Gehlen, daſs sich Lampadius Schwefelalkohol mit der oxydirten Salzsäure ohne Entstehen von Wasser und schwefeliger Säure verbindet, und hier ist doch Wasserstoff zugegen, der, wenn er nach Davy's Ansicht an das Halogen tritt, gemeine Salzsäure, und nach der andern Ansicht, mit dem angeblichen Sauerstoff des Halogens das zur Darstellung der gewöhnlichen Salzsänre erforderliche Wasser bilden konnte, was aber nicht geschieht. Einen förmlichen Beweis aber, daſs sich brennbare Körper mit einem andern

sauerstoffhaltigen ohne alle Zersetzung verbinden können, geben die Verbindungen der *rauchenden Schwefelsäure* mit Schwefel ab, wie ich dieses im 4ten Band dieses Journals bewiesen habe.

Daſs die rauchende Schwefelsäure Sauerstoff enthalte ist zuverläſsig gewiſs, und doch bildet sie mit dem Schwefel keine schwefelige Säure, wenn keine fremden Einwirkungen als Wasser u. s. w. stattfinden, sondern die blaue, grüne und braune Schwefelsäure, welche die auffallendste Aehnlichkeit mit der Schwefelsalzsäure von Thomson hat. Wir finden also hier zwischen dem Halogen und der rauchenden Schwefelsäure ein analoges Verhalten, das uns aber nicht berechtigt, eine Ansicht anzunehmen, die, wie die von Davy, gegen alle Analogie ist. Nimmt man nun noch die Regeln von den bestimmten Mischungsverhältnissen dazu, so ist es mehr als wahrscheinlich, daſs die Salzsäure und das Halogen Oxyde ein und desselben Radicals sind.

Zum Schlusse muſs ich noch bemerken, daſs ich die vielen in dieser Abhandlung vorkommenden Zahlen sehr oft und mit der gröſsten Sorgfalt durchgerechnet habe; sollten daher wider Vermuthen dennoch Zahlen vorkommen, die mit den angeführten Proportionsregeln nicht gut oder gar nicht stimmen, so kann dieses, wie in einer Abhandlung, die mit so vielen Zahlen durchwebt ist, leicht von einem Schreib- oder Druckfehler herrühren, den der Leser durch eine leichte Berechnung schnell verbessern kann.

Vermischte Bemerkungen.

I. *Einige neue von* Berzelius *angestellte Untersuchungen.*

(Aus einem Briefe desselben an d. H. v. 4. Dec. 1812.)

Ich unternahm in London in Gesellschaft des Herrn Dr. Marcet eine Untersuchung des Schwefelkohlenstoffes, wovon Marcet einen guten Vorrath bereitet hatte. Wir fanden darin keinen Wasserstoff, sondern nur Schwefel und Kohlenstoff. Dabei entdeckten wir eine sehr sonderbare Verbindung von Salzsäure, Schwefel und, wie es scheint, Kohlenstoffoxyd, welche flüchtig ist, und im Aeufsern dem Campher sehr ähnelt.

II. *Ueber eine phosphorescirende Verflüchtigung des Witherits, Strontianits, Aetznatrons und Kalis — über Bildung schwefelsaurer Talkerde an den Mauern — über Stärkmehl- und Runkelrübenzucker und über die Darstellung reiner Schwererde von* Lampadius.

(Aus einem Briefe an d. H. v. 28. Jan. 1813.)

1) In diesen Tagen zeigte ich meinen Herren Zuhörern einmal wieder das Verhalten des Withe-

rits, Strontianits, Aetznatrons und Kalis vor dem Löthrohr mit Lebensluft auf der Kohle, und bemerkte die von mir schon vor 15 Jahren angegebene phosphorescirende Verflüchtigung derselben wieder sehr genau. Dabei bemerkte ich noch, daſs die aufsteigenden Dämpfe einiger ganz gefärbt erschienen; als die des Natrons violett; des Strontians roth; des Kalis blaulich und des Baryts gelblich. Alle Dämpfe reitzten, sobald man etwas von ihnen einathmete, die Geschmacksorgane metallisch zusammenziehend. Ich bin nun fest überzeugt, seit uns *Davy* so viel Aufschluſs gegeben, daſs hier bei meinem Prozeſs eine momentane Metallbildung durch Desoxydation in dieser hohen Temperatur stattfindet; da aber die Metalldämpfe sogleich wieder die erhitzte Luft durchstreichen müssen, so oxyduliren sie sich wieder, und es steigt Baryt- Strontian- Kali- Natronoxydul auf, welche Oxydule sich bald wieder in Oxyde verwandeln.

2. Was sämmtliche Mauern in Freiberg an Salz auswittern, wurde bisher für Salpeter gehalten. Dieses ist irrig. Es ist alles schwefelsaurer Talk, und zwar wittern ihn sowohl freie, als auch mit Kalk beworfene Mauern aus. Da hier zum Theil sogenannter Wäschsand von den Gruben, zuweilen mit geringem Schwefelkiesgehalt, zu dem Mörtel genommen wird, und unser Gneus Talkerde enthält, so erklärte ich mir dessen Entstehung leicht; aber wie soll ich dessen Bildung auf dem Mörtel selbst in groſser Quantität mir deuten? Sollte man hier nicht eher efflorescirten Gips erwarten? Doch mag ich nicht gern voreilig eine Production der Talkerde annehmen.

5. Mit meinem Stärkzucker geht es vor wie nach gut, und seit der Zeit als ich das Vergnügen hatte Ihnen mein Product *) vorzulegen, erhalte ich ihn noch weifser und körniger. Ich habe nichts abgeändert als 1) dafs ich weifse durch Verbrennung des Schwefels bereitete Saure anwende; 2) die Sattigung mit kohlensaurem Kalk noch während des Siedens am Ende der Operation vornehme; und 3) sodann gleich, auch noch während des Siedens, auf das Pfund Erdäpfelmehl ½ Pfund abgerahmte Milch gerechnet, zusetze, wodurch ich dem Syrup die Eigenschaft Thee zu schwärzen, und Milch gerinnend zu machen nehme. Unsere sächsischen Schwefelsäurefabricken haben vollauf zu thun. Mehrere andere melden mir, wie z. B. Herr Apothecker Süersen in Lübeck, dafs auch sie den Einflufs des verschiededenen Zustandes der Atmosphäre bei diesem Prozefs bemerkt haben. So wie ich sagt Herr Süersen: der Syrup fällt mir um so süfser aus, je höher das Barometer steht wenn ich siede. Wenn mein Syrup gut gerathen ist, so sieht er aus wie der beste Sacharum clarificatum der Apothecker, und 9 Loth desselben leisten so viel als 5 Loth Meliszucker.

*) Der Stärkmehlzucker, welchen Herr Professor Lampadius mir zu zeigen die Güte hatte, ist durchaus der Vorzüglichste unter allen den Proben, die ich bisher gesehen habe, sowohl in Hinsicht auf Geschmack als weifses und dabei etwas krystallinisches Ansehen. Letzteres zeigt sich vorzüglich, wenn er gegen die Sonne gehalten wird, wo er mit krystallinischen Flittern schimmert.

d. H.

Unser Herr Baron von Lorenz liefert jetzt von Groitzsch aus den besten Hutzucker aus Runkelrüben, und ich sah am Neujahrstage den ersten großen Hut aus dieser Fabrik im Hause unsers verehrten Oberberghauptmanns v. Treba. So war also ein Jahrzehend nöthig, ehe das in Erfüllung ging, was ich in meinen Beiträgen 1. B. bei Gelegenheit der Geschichte meiner Bottendorfer, durch unglückliche Verhältnisse mifsglückten, Runkelrübenzuckerfabrik sagte: dafs nämlich früher oder später dergleichen Fabriken wieder aufstehen würden.

4) Meine Schwererde bereite ich mir jetzt durch Zersetzung des Schwefelbaryts mittelst des kohlengesäuerten Ammoniums. Es entsteht Schwefelammonium und kohlensaurer Baryt. Die Erde fällt sehr rein aus.

III. *Schreiben des Herrn Professors von Münchow an Herrn Professor Döbereiner über eine Erscheinung am Doppelspath.*

Jena d. 8. Januar 1813.

Beikommend erhalten Sie das mir geliehene Heft von Schweiggers Journal mit meinem besten Danke zurück. Die darin vom Hrn. Prof. Pfaff bekannt gemachten Erscheinungen am Doppelspath sind ein Anhang einer andern, die Hr. Prof. Pfaff wahrgenommen haben würde, wenn er in einer nicht zu kleinen Entfernung von der Hinterfläche seines Krystalls eine Lichtflamme durch denselben betrachtet hätte; es würden ihm alsdann sechs Bilder der Licht-

flamme, zu drei Paaren neben einander geordnet erschienen seyn. Von diesen Paaren zeigt sich das mittelste ungefärbt, jedes der äussern aber in prismatischen Farben, und diese äussern Paare nähern sich dem mittelsten so wie der betrachtete Gegenstand dem Krystall näher rückt, bis sie dasselbe endlich decken und ihm ihre Farben leihen. Ueber die *nächsten* Bedingungen dieser Erscheinung, die *nicht in allen* Doppelspathkrystallen vorkommt, habe ich in einem, im Jahre 1809 in der hallischen naturforschenden Gesellschaft vorgelesenen, Aufsatze Auskunft zu geben versucht. Mehrere, denen ich nach der Zeit die Umstände der besagten Erscheinung mittheilte, unter andern der Hr. Dr. Seebeck bei seiner Durchreise im Jahre 1811, waren über die Bedingungen derselben auch sogleich meiner Meinung. Ich hatte bis jetzt verschoben meine Untersuchungen bekannt zu machen, weil ich wünschte ihnen durch genaue Messungen noch mehr Vollendung zu geben. Da sie inzwischen die Beobachtungen des Hrn. Prof. Pfaff in ihre rechte Beziehung zu setzen auch jetzt schon geschickt sind, und außerdem auf eine neue Eigenschaft des isländischen Krystalls führen, die in Ansehung der Refraction sehr paradox ist: so werde ich nicht länger anstehen, was ich gefunden zu haben glaube, dem physikalischen Publikum nächstens mitzutheilen.

Nekrolog.

Während die letzten Bögen der vorhergehenden Abhandlung Vogels gedruckt wurden, erhielt ich die überraschende Nachricht von dem Tode dieses meines trefflichen Freundes. Die Seuche der Nervenfieber raffte auch ihn dahin (am 6 Merz) in dem blühenden Mannesalter von 32 Jahren. Noch drei Tage vor seinem Tod erhielt er von der Jenaischen Universität durch die Ernennung zum Doctor der Chemie einen Beweis der öffentlichen Anerkennung seiner Verdienste. Auch hatte ihn die Gesellschaft der Mineralogie zu Jena, wegen seiner gründlichen Einsichten in diesem Fache, zu ihrem Mitglied ernannt. Was die Wissenschaft an ihm verlor fühlt jeder nur zu tief, der seine in diesem Journale mitgetheilten chemischen Abhandlungen zu würdigen versteht. Aber noch mehr wissen es seine Freunde, denen die Vielseitigkeit seiner, namentlich auch über mathematische und philosophische Wissenschaften sich ausdehnenden, gelehrten Bildung näher bekannt wurde; eine Vielseitigkeit, die er so glücklich mit der Meisterschaft in seinem Hauptfache zu verbinden wufste.

Eben so vereinte er mit der Lebhaftigkeit seines erfinderischen Geistes einen Vorzug der, im Grofsen und Ganzen genommen, immer seltener zu werden scheint, ich meine jene Tugend, die zwar jeglichem Menschen aber noch besonders geziemt dem Naturforscher in seinem heiligen Berufe: unbestechliche Treue und Wahrheitsliebe, die jede Lieblingsidee freudig aufopfert, sobald die Natur sie nicht anerkennt. Vielseitig durchforschte er daher die neuen Thatsachen, bevor er sie als solche aussprach. Eben darum aber sind alle Entdeckungen, welche ihm die Wissenschaft verdankt, für so lange begründet, als diese selbst besteht; und in ihnen wird der Frühverstorbene fortleben.

d. H.

Druckfehler.

B. 7. S. 32. Z. 18. st. darin l. dann

— — — 33. — 7. v. u. st. Qualitätsveränderung l. Quantitätsveränderung.

— — — 55. — 5. v. o. st. eine l. einer

— — — 90. — 3. 7. 10. u. 14. st. Nordlicht, Nordscheine l. Südlicht, Südscheine

— — — — — 15. st. Nordpol l. Südpol

Auszug
des
meteorologischen Tagebuchs
zu
St. Emmeran
in
Regensburg.

November, 1812.

Monats-Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium
1.	9 A.	27″ 4‴,00	5 F.	27″ 1‴,58	27″ 3‴,
2.	11 F.	27 3, 94	3 A.	27 3, 54	27 3,
3.	1 ½ F.	27 3, 58	10 A.	27 0, 58	27 2,
4.	9 F.	27 1, 34	10 A.	27 0, 27	27 0,
5.	5 F.	26 10, 24	4 A.	26 8, 11	26 9,
6.	10 A.	26 10, 18	4 F.	26 9, 16	26 9,
7.	9 A.	26 11, 37	5 F.	26 10, 40	26 11,
8.	10 F.	26 11, 89	8 A.	26 11, 17	26 11,
9.	10 A.	26 11, 35	7 F.	26 10, 67	26 10,
10.	10 A.	27 2, 55	5 F.	26 11, 92	27 1,
11.	10 F.	27 3, 14	9 A.	27 2, 31	27 2,
12.	2 F.	27 1, 57	10 A.	27 1, 09	27 1,
13.	4 F.	27 0, 36	10 A.	26 10, 00	26 11,
14.	4 F.	26 8, 79	2 A.	26 6, 94	26 7,
15.	10 A.	26 9, 76	4 F.	26 7, 93	26 8,
16.	4 F.	26 8, 93	10 A.	26 4, 97	26 7,
17.	11 F.	26 5, 22	5 ½ F.	26 4, 18	26 4,
18.	4 F.	26 3, 95	2 A.	26 3, 28	26 3,
19.	10 A.	26 8, 88	5 F.	26 3, 45	26 6,
20.	10 F.	26 10, 25	4 ½ F.	26 9, 35	26 9,
21.	9 A.	26 11, 81	5 F.	26 9, 99	26 10,
22.	10 A.	27 3, 45	4 F.	27 0, 92	27 2,
23.	10 A.	27 4, 75	4 F.	27 3, 53	27 4,
24.	3 F.	27 4, 13	10 ½ A.	27 2, 69	27 3,
25.	5 F.	27 2, 02	4 A.	27 0, 98	27 1,
26.	10 A.	27 2, 08	5 F.	27 1, 33	27 1,
27.	11 A.	27 3, 84	4. F.	27 2, 81	27 3,
28.	3. 11 F.	27 3, 95	9 A.	27 2, 83	27 3,
29.	5 F.	27 2, 61	12 Mitt.	27 2, 17	27 2,
30.	10 F.	27 3, 04	4 F.	27 2, 35	27 2,
Im ganz. Mon.	den 23ten. A.	27 4, 75	den 18ten A.	26 3, 28	26 11,

de.	Thermometer.			Hygrometer.		
Nachm.	Maxim.	Minim.	Medium.	Maxim.	Minim.	Medium.
SSO.	5,2	2,1	4,14	618	487	568,9
OSO.	4,7	0,7	2,31	616	511	557,3
O.	4,6	1,8	3,51	551	519	532,2
W.	5,2	3,2	4,39	678	554	6[illegible]5,4
W.	4,2	2,5	3,20	652	3 0	579,0
W.	4,5	2,0	3,01	590	480	546,8
WSW.	3,8	1,0	2,26	655	496	580,0
O.	2,2	— 0,8	0,86	621	482	550,3
NW. NO.	2,7	— 2,0	0,55	649	529	603,3
NO.	2,2	0,0	1,00	671	594	623,4
W.	5,5	— 2,0	0,76	709	568	634,1
SO.	0,0	— 3,3	— 1,45	558	450	52[illegible],7
OSO.	0,6	— 0,9	0,06	527	412	492,1
OSO.	4,8	1,1	3,21	422	347	416,3
WSW.	6,5	4,3	5,16	485	410	449,5
SO.	3,3	2,3	2,94	455	252	327,3
W.	5,0	2,3	3,67	511	440	461,7
O.	3,2	1,4	2,39	495	300	425,5
NW.	2,0	0,0	1,29	549	461	502,1
NO.	1,3	— 0,3	0,22	595	499	563,9
NO. NW.	0,0	— 2,0	— 1,10	576	552	565,9
NO. NW.	— 0,6	— 5,5	— 3,15	660	590	626,0
O.	— 3,0	— 6,4	— 5,24	659	600	625,7
NW.	0,0	— 8,3	— 4,84	669	572	613,0
SO.	— 3,8	— 8,3	— 5,43	587	544	569,6
SO.	— 2,1	— 3,3	— 2,65	470	441	449,8
SO.	— 1,0	— 4,0	— 2,10	498	410	452,7
NW. NO.	2,0	— 0,7	0,68	500	422	448,4
SO.	0,2	— 0,4	— 0,02	449	300	400,9
SO.	— 0,2	— 1,4	— 0,83	550	395	476,2
—	6,5	— 8,3	0,63	709	252	526,63

Monatstag.	Witterung.			Sum… Ueb… Wi…
	Vormittag.	*Nachmittag.*	*Nachts.*	
1.	Nebel. Trüb.	Trüb.	Trüb. Heiter.	Heitere
2.	Nebel. Trüb.	Vermischt.	Trüb.	Schöne
3.	Nebel. Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb.	Vermis…
4.	Vermischt.	Trüb. Wind.	Tr. Wind. Regen.	Trübe …
5.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Windig…
6.	Verm. Regen.	Verm. Reg. Wind.	Trüb. Regen.	Tage m…
7.	Trüb. Wind.	Vermischt.	Heiter.	Tage m…
8.	Nebel. Trüb.	Schön.	Heiter.	Tage m…
9.	Reif. Schön.	Trüb. Wind.	Trüb. Schnee.	Tage m…
10.	Trüb. Verm.	Trüb.	Trüb. Heiter.	Heitere
11.	Reif. Heiter.	Schön.	Heiter.	Schöne …
12.	Reif. Nebel. Trüb.	Vermischt.	Heiter. Trüb.	Verm. N…
13.	Schnee. Regen.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Trübe N…
14.	Nebel. Regen.	Regen. Nebel.	Nebel. Regen.	Nächte …
15.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Trüb.	Nächte …
16.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb.	Nächte …
17.	Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb. Nebel.	Nächte …
18.	Tr. Reg. Wind.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Nächte …
19.	Regen. Schnee.	Schnee.	Verm. Trüb.	Herrsche…
20.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Wind. Schnee. Tr.	…
21.	Trüb. Schnee.	Trüb. Schnee.	Trüb. Wind.	
22.	Trüb.	Vermischt.	Heiter.	Betrag d…
23.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	im ganz…
24.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	22 ¼
25.	Vermischt.	Vermischt.	Trüb.	Zahl der…
26.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb.	tungen
27.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel. Regen. Schnee.	Trüb.	
28.	Trüb. Neblicht.	Trüb.	Trüb. Regen.	
29.	Trüb. Regen.	Trüb.	Trüb.	
30.	Trüb.	Trüb.	Trüb. Reif.	

Einige neue

Versuche und Beobachtungen

über

Spiegelung und Brechung des Lichtes,

vom

Dr. SEEBECK.

Die erste mir nach einer zweijährigen Unterbrechung zu physikalischen Untersuchungen wieder gewährte Muſse, seit der Mitte des August vorigen Jahres, habe ich benutzt, die merkwürdigen Entdeckungen des Herrn Malus über Spiegelung und doppelte Strahlenbrechung zu prüfen und weiter zu verfolgen. Ich sah mich hierzu um so mehr aufgefordert, da Hr. Malus die von ihm beobachteten Erscheinungen einer Polarität des Lichtes zuschreibt, und ich schon früher das Licht in der Farbenerscheinung, — deren wahrhaft polarische Natur von Hrn. v. Göthe begründet worden ist, — in der Wirksamkeit auf Körper untersucht, und darin gleichfalls ein polarisches Verhalten durch entscheidende Versuche erwiesen hatte. In dem Sinne dieser Polarität hatte ich bereits 1804 auch mehrere Versuche mit Prismen von Doppelspath angestellt, um zu erforschen, ob die doppelten und vierfachen Bilder des Kalkspathes ein verschiedenes, und vielleicht entge-

gengesetztes Verhalten an denjenigen Substanzen
fenbärten, welche eine chemische Veränderuug d
die Wirkung des Lichtes erleiden. Diese Erw
tung war nicht erfüllt worden; ich habe vielm
gefunden, dafs jedes dieser Bilder sich gegen
Prüfungsmittel vollkommen so verhalte, wie die F
benbilder (spectra) von gewöhnlichen Glasprisn
Es war nun zu untersuchen, ob die Doppelsp
in den Malusschen Apparaten, da ihre Bilder in
sen verändert werden, andere Resultate geben, hau
sächlich aber, ob der Gegensatz, welcher sich in
von Malus beobachteten Phänomenen zeigt, mit
Polarität, welche mich früher beschäftigt hatte, in
gend einer Verbindung stehe, und überhaupt als
wahrhaft polarer anzusehen sey.

Die Theorie in der Polaritätslehre des Hrn. M
lus beruht vornämlich auf der Annahme von v
eckigen einfachen Lichtstrahlen und *Lichtmole*
von octaëdrischer Form u. s. w., eine Ansicht, w
che einer naturphilosophischen Schule angehört,
immer weniger Beifall finden kann, je weiter man
der Naturforschung vorschreitet. Die fernere S
dieser Malusschen Theorie ist die verschiedene Wi
samkeit jedes Paares der Seitenflächen dieser vi
eckigen Strahlen. Das verschiedene Verhalten
Lichtes bei der Spiegelung und Brechung, vornä
lich der doppelten Strahlenbrechung, ist der eige
liche Inhalt seiner Untersuchungen, und dieser
gänzlich unabhängig von der Vorstellung der Vi
seitigkeit des Lichtes. Ich nehme defshalb auf
Hypothetische dieser Theorie keine Rücksicht, ja
werden die Grundlagen desselben durch meine B
obachtungen widerlegt.

Die mehresten Versuche der Herren Malus, Arago und Biot sind von mir nach einem eigenen Plane wiederholt worden, indem ich von den beiden im 1ten und 2ten §. dieser Abhandlung angeführten Hauptversuchen ausging, und erst nachdem der gröfste Theil des vorgesetzten Kreises von Versuchen durchlaufen war, auf die übrigen Entdeckungen meiner Vorgänger Rücksicht nahm. Hierdurch wurden denn oft die Versuche derselben, von einer andern Seite her bestätigt, manche berichtigt, und es glückte mir noch einiges zu entdecken, was uns besonders über das Verhalten des Lichtes zu den durchsichtigen Körpern neue Aufschlüsse giebt. Hauptsächlich von diesen werde ich hier eine kurze Nachricht geben, die ausführliche Beschreibung für ein eigenes Werk versparend, welches meine sämmtlichen optischen Untersuchungen enthalten wird, und in kurzen erscheinen soll. Ich werde mich bemühen, die Phänomene dort so vollständig als sie bekannt sind, und in der Ordnung, wie sie am leichtesten übersehen werden können, nebst den einfachen Gesetzen, welche sich aus ihnen ergaben, vorzutragen. Ich bemerke hier nur vorläufig, dafs sich die sämmtlichen Erscheinungen, auch die verwickelteren, auf wenige Hauptfacta zurückführen lassen, und dafs durch die Entdeckungen von Malus so wenig, als durch die von Newton eine Zerlegung oder *eine Polarität des Lichtes* erwiesen sey.

Das Licht ist einfach, und nur durch das was in und an den Körpern, welche mit demselben in Wechselwirkung treten, Nichtlicht ist, kommt eine Polarität am Lichte hervor.

Alle bisher bekannte Erscheinungen bestäti ge diesen Lehrsatz, welcher als einer der ersten in der Optik immer mehr anerkannt werden wird, und und auch die hier folgenden Beobachtungen dienen ihm zum Beweis.

1. Herr Malus *) hat entdeckt, daſs das Sonnenlicht, wenn es in der Mittagsebene in der Richtung *a b* Fig. 1. unter einem Winkel von 19° mit dem Horizont *h o* auf ein unbelegtes Spiegelglas *G G* fällt, und von diesem, unter einem Winkel von ungefähr 35° mit der Fläche des Glases, vertikal nach *c* auf ein zweites unbelegtes Spiegelglas *H H* reflectirt wird, von diesem, wenn es dieselbe Neigung gegen den Horizont hat, als das erste Glas, zwar nach Süden und Norden, (der Einfallsebene von *a b*) weiter reflectirt werde, hingegen in einer Ebene, welche die Einfallsebene unter 90° durchschneidet, hier also in Osten und Westen, kein gespiegeltes Bild hervorbringe. Wird nämlich der Spiegel *H H*, bei unveränderter Neigung gegen den Horizont, von Süden nach Osten gedreht, so nimmt das reflectirte Licht in *c d* an Intensität allmählig ab, ist in Osten auf einem entgegenstehenden Schirm zuletzt nicht mehr zu erkennen, wird dagegen wieder sichtbar, wenn man *H H* gegen Norden hin weiterdreht, ist hier am lebhaftesten, und nimmt von Norden nach Westen wieder ab u. s. w. Es ist dieſs um so merkwürdiger, da belegte Spiegel und Metallspiegel in allen Richtungen des Strahles *c d* ein reflectirtes Bild geben.

---

*) s. dessen Théorie de la double réfraction, Paris 1810.

Ferner hat Hr. Malus gefunden, daſs ein Prisma von Kalkspath in dem von *G G* reflectirten Lichte *b c* nicht wie im directen Sonnenlichte nach allen Seiten ein Doppelbild erzeuge, sondern daſs es nur ein einfaches Bild hervorbringe, wenn der Hauptschnitt desselben sich in der Einfallsebene, oder in einer Ebene, welche mit jener 90° macht, befindet, (hier also von N nach S., oder von O. nach W. gerichtet ist) und zwar sey in der ersten Lage des Hauptschnittes das Bild von der gewöhnlichen Brechung einfach, und in der zweiten das von der ungewöhnlichen oder specifiken Brechung. In allen Zwischenlagen erscheine ein Doppelbild.

Dieſs sind die von Hrn. Malus aufgestellten Erfahrungen, welche durch vielfältig wiederholte Versuche bereits bestätigt waren. Ich muſs jedoch die Bemerkung hinzufügen, daſs streng genommen, die in Osten und Westen aufgehobene Spiegelung nur als eine Schwächung des Lichtes angesehen werden kann. Der deutliche Beweis hievon ist, daſs selbst dann, wenn auf einem weiſsen Schirm kein gespiegeltes Bild von *H H* in Osten wahrnehmbar ist, doch das in der Richtung des Strahles *c d* befindliche Auge im Spiegel *H H* ein schwaches Bild der hellen Oeffnung im Schirm, durch welchen das Licht auf das erste Glas fällt, sieht.

Es ist noch anzuführen, daſs schwarze Gläser gleiche Erscheinungen hervorbringen, als die unbelegten.

2. Hr. Arago entdeckte bald nachher, daſs Tafeln von Glimmer, späthigen Gyps und Bergkrystall in gewissen Richtungen zwischen den Gläsern *G G* und *H H* gehalten, die in Osten und Westen feh-

lende Spiegelung von *H H* wieder herstellen *), ferner, daſs auch das einfache Bild des Kalkspathprisma in *b c* durch Glimmer oder Gyps, zwischen *G G* und dem Prisma gehalten, wieder doppelt werde, daſs jedoch in einer horizontalen Umdrehung des Glimmers um *b c* wie um eine Achse, während der Kalkpath unverändert liegen bleibt, das hergestellte Bild viermal wieder verschwinde.

5. Dieſs hat sich mir bestätigt, und ich habe noch dazu bemerkt, daſs Glimmer, Gyps, Bergkrystall, und so auch rhomboëdrischer Kalkspath in den Lagen, in welchen sie die in Osten und Westen nicht vorhandene Spiegelung von *H H* herstellen, das in Süden und Norden reflectirte Licht *c d* schwächen, hingegen diesem Lichte in Süden und Norden die vorige Intensität wiedergeben, in den Richtungen, in welchen sie das Bild in Osten und Westen verschwinden machen. So z. B. stellt das Kalkspath-Rhomboëder in *b c* über *H H* gehalten, die Spiegelung in O. her, wenn dessen Hauptschnitt die Einfallsebene unter 45° durchschneidet, (also hier von NO. nach SW. oder von NW. nach SO. gerichtet ist,) und in dieser Lage des Kalkspathes erscheint das in S. oder N. gespiegelte Bild geschwächt. Befindet sich dagegen der Hauptschnitt des Kalkspath-Rhomboëders in der Einfallsebene, oder in einer Ebene die mit dieser 90° macht, so ist kein gespiegeltes Bild von *H H* in O. oder W. wahrzunehmen, und nun erscheint das Bild in S. oder N. lebhaft. —

---

*) s. Moniteur 1811. N. 243.

Eben so schwächt der Glimmer wechselsweise die in *b c* schon vorhandenen Doppelbilder des Kalkspathes, wobei noch manches bemerkenswerthe vorkommt, wovon in dem angekündigten Werke mehr angeführt werden soll, wie von manchem andern hierhergehörenden.

4. Hr. Arago bemerkt in dem citirten Aufsatze noch, daſs die vom Glimmer oder Bergkrystall hergestellten Doppelbilder jederzeit entgegengesetzte Farben haben. Dieſs ist wohl häufig der Fall, doch habe ich eben so oft gefunden, daſs das eine Bild eine sehr glänzende herrschende Farbe hat, während das andere unverändert blieb. Daſs die verschiedene Dicke der Tafeln oder Blätter nicht als die Ursache dieser Farbenbildung anzusehen sey, ist auch meine Ueberzeugung, indem dieſs, auch abgesehen von allen andern Gründen, schon daraus hervorgeht, daſs Glimmertafeln von verschiedener Dicke sämmtliche prismatische Farben hervorbringen, und daſs Tafeln von verschiedener Dicke in gleicher Lage gegen das einfallende Licht übereinstimmende Farben erzeugen. Noch mehr sprechen gegen jene Annahme die weiter unten vorkommenden Erfahrungen.

5. Es war nun zu untersuchen, wie sich Gläser von verschiedenen Sorten und Formen in dem Strahl *b c* zwischen den beiden unbelegten Spiegeln *G G* und *H H* und zwischen *G G* und einem verdoppelnden Krystall verhalten, zumal da schon Hr. Arago, a. a. O. anführt, daſs er an einem etwas prismatischen Flintglase zwischen zwei Doppelspath Prismen ähnliche Erscheinungen wahrgenommen habe, als der Glimmer hervorbringt.

6. Eine fast ganz parallele Tafel von weifsem Glase wurde in *b c* Fig. 1. zwischen den unbelegten Gläsern *G G* und *H H*, während die spiegelnde Fläche des letztern in O. oder W. (also in 90° mit der Einfallsebene) kein Bild gab, befestigt. So lange dieses dritte Glas, welches wir mit *I I* bezeichnen wollen, horizontal lag, wurde die Spiegelung von *H H* von keiner Stelle in *I I* hergestellt; auch nicht wenn *I I* gegen N, S, O. oder W. geneigt wurde, so dafs nun der vertikale Strahl *b c* unter einem kleinern Winkel einfiel. Als aber die Fläche dieses Glases *I I* nach NW., SO., NO. und SW. (also in 45° mit der Einfallsebene) gerichtet war, so erschien ein gespiegeltes Bild von *H H* in O. oder W., und diefs war am lebhaftesten, wenn die Flächen von *I I* mit dem Strahl *b c* einen Winkel von ungefähr 18° machten, obwohl schwächer als ein von Glimmer hergestelltes.

7. Ein dickes Glas von 2 pariser Zoll Höhe, 2½ Zoll Länge und ½ Zoll Breite wurde in *b c* über *H H* horizontal gestellt. Wenn es seiner Länge nach von S. nach N. oder von O. nach W. gerichtet war, so wurde das Bild von *H H* in O. nicht hergestellt. Lag hingegen die lange Seite des Glases von SO. nach NO., oder von SW. nach NO., so wurde ein gespiegeltes lebhaftes Bild von *H H* in O. sichtbar.

Befand sich an der Stelle von *H H* ein Kalkspath- oder Bergkrystall-Prisma, welches so gestellt war, dafs es ein einfaches Bild gab, gleichviel ob von der gewöhnlichen oder ungewöhnlichen Brechung, so wurde in den ersten beiden Richtungen

lurch dieses Glas das unsichtbare Nebenbild *) iicht hergestellt; hingegen in den letzten beiden Richtungen des Glases, kam es deutlich zum Vorschein.

8. Noch merkwürdiger ist das Verhalten von Glaswürfeln in $b\ c$. Ein Glaswürfel von 1 ¾ pariser Zoll Seite zeigte mir über einem Prisma von Bergkrystall, welches so gestellt war, dafs es entweder in S. oder in O. ein einfaches Bild gab, in allen Dimensionen folgende Erscheinungen.

Wenn der Cubus $A\ C'$ Fig. 2. so stand, dafs die Diagonalen desselben $A\ C$ und $D\ B$ von SO. nach NW., und von NO. nach SW. gerichtet waren, und $b\ c$ mitten durch denselben in α perpendikulär fiel, so blieb das Bild des Bergkrystall-Prisma einfach wie es war. Wurde der Cubus auf seiner horizontalen Unterlage weiter geschoben, doch so dafs die Richtung der Diagonalen nach den angegebenen Weltgegenden nicht verändert wurde, und $b\ c$ durch den Punkt β einer der vier halben Diagonalen, etwa 5 Lin. vom Mittelpunkte fiel, so wurde das Nebenbild hergestellt und es hatten beide Bilder des Bergkrystalls gleiche Intensität. Fiel $b\ c$ durch den Punkt γ so verschwand das Hauptbild, es mochte das von der gewöhnlichen oder von der ungewöhnlichen Brechung seyn, und es blieb nur das in α nicht sichtbar gewesene Nebenbild allein übrig, oder es wurde doch mindestens das Hauptbild sehr

*) Ich werde das einfache Bild des Doppelspathes hier der Kürze wegen das Hauptbild, und das aufgehobene das Nebenbild nennen, abgesehen davon welches von beiden das von der gewöhnlichen oder ungewöhnlichen Brechung sey.
Sk.

schwach. Befand sich $b\,c$ in δ, so war das Bild vom Bergkrystall wieder doppelt. In ε erschien das Hauptbild wieder einfach, oder das Nebenbild doch mindestens sehr geschwächt; und in ζ sah man das Doppelbild deutlich. Doch hatte jedes eine herrschende Farbe, wie denn überhaupt von γ an die prismatischen Farben des Bergkrystalls von andern Farben, welche der Glascubus hervorbrachte, verändert wurden.

Wenn man den Strahl $b\,c$, von der Mitte des Würfels ausgehend auf verschiedene Punkte der Linien $n\,s$ und $o\,n$ fallen liefs, so blieb das Hauptbild einfach, oder es kam nur ein höchst schwaches Nebenbild zum Vorschein, und in diesem letzten Falle sah man deutlich, wenn das Bild des Bergkrystall-Prisma in der Einfallsebene lag, einen dunklen Streifen mitten in diesem schwachen Nebenbilde, wenn der Cubus in der Richtung $n\,s$ (welche mit der Einfallsebene zusammenfiel) hin und her geschoben wurde. War hingegen das prismatische Bild in O. oder W. einfach, so sah man den dunkeln Streifen in dem sehr schwachen Nebenbilde, wenn der Strahl $b\,c$ in den Linien $n\,p$ durch den Cubus ging. So verhielt es sich wenn die Oeffnung in der Unterlage, worauf der Bergkrystall ruhte, etwa 5 Linien im Durchmesser hatte. Ist diese Oeffnung aber klein genug, und also auch das prismatische Bild, so wird man in den ebenbenannten Linien durchaus kein Nebenbild gewahr. Der in der Mitte durch α fallende Strahl läfst das Bild des Bergkrystalls jederzeit vollkommen einfach.

Ich übergehe hier wie sich der Strahl $b\,c$ in andern Punkten des Glaswürfels verhält, und be-

merke nur, dafs ein ähnlicher Wechsel der Erscheinungen wie in den Diagonalen auch in mehreren Linien stattfindet, die *AB* und *AD* parallel liegen.

9. Wird der Cubus so gestellt, dafs *AC* oder *BD* in der Einfallsebene liegen, so wird das unsichtbare Nebenbild gar nicht, oder nur höchst schwach in den Linien *AC* und *BD* hergestellt. In der Mitte derselben ist es auch hier vollkommen einfach. In den Linien αn, αo, αs und αw hingegen tritt das Doppelbild allmählig hervor und ist am lebhaftesten, nachdem von der Mitte aus $\frac{2}{3}$ der Linie durchlaufen sind. Näher nach den Kanten zu wird erst das Hauptbild und dann das Nebenbild geschwächt; doch nicht so beträchtlich, als in den Diagonalen vorhin.

10. Schon hieran scheitert die Malussche Lehre von den viereckigen Lichtstrahlen. In allen vorigen Versuchen wurde doch die Lage irgend eines in dem Apparat wirksamen Theils gegen die Seiten des hypothetischen viereckigen Strahls verändert, wenn ein Doppelbild oder ein gespiegeltes Bild verschwand oder wieder erschien, was Hr. Malus Polarisation und Depolarisation nennt; hier aber bleiben alle Theile des Apparates, und die Lage der Seiten des sogenannten depolarisirenden Körpers in Beziehung auf die Seiten des Strahls ganz unverändert, und er depolarisirt und polarisirt im Malusschen Sinne wechselsweise, ohne dafs ferner eine Nöthigung dazu aus seiner innern Form nachgewiesen werden könnte, woraus Hr. Malus bei den krystallisirten Körpern die wechselnde Polarisation und Depolarisation ableitet.

Das was in den Glaskörpern wirksam ist, liegt nicht in dem am lebhaftesten erleuchteten Theile derselben allein, sondern vielmehr außer ihm, wie ich hier nur vorläufig bemerken will. Es wird daher wohl einer neuen Hypothese bedürfen, um den einfachen Strahl auch in den Glaswürfel viereckig zu erhalten.

11. Der Glaswürfel wurde nun über ein unbelegtes Glas *H H* Fig. 1. so gestellt, daſs seine Diagonalen *A C* und *B D* wie in §. 8. die Einfallsebene in 45° durchschnitten, während *H H* in O. oder W. kein gespiegeltes Bild hervorbrachte. Fiel der Strahl *b c* mitten durch den Cubus, in α Fig. 2. so blieb alles unverändert. Wurde aber der Punkt β einer der halben Diagonalen in *b c* gebracht, so fand sich die Spiegelung von *H H* hergestellt, es erschien in O. oder W. ein lebhaftes und farbloses Bild. In γ, δ, ε, ζ blieb das von *H H* in O. oder W. gespiegelte Bild immer sichtbar, doch erschien es nun farbig in folgender Ordnung, erst gelb, dann roth, violett, blau, grün und wieder blau. Wenn der Spiegel *H H* nach S. oder N. gerichtet wurde, so erschien in *c d* Fig. 1. das Bild in der entgegengesetzten Farbe, roth wenn es in O. grün gewesen war, u. s. w. In den Linien *n s* und *o w* kam entweder gar kein gespiegeltes Bild von *H H*, oder doch nur ein höchst schwaches hervor.

Zu allen diesen Versuchen muſs die Oeffnung im Schirm, durch welche das Licht auf das unbelegte Glas *G G* Fig. 1. fällt, klein seyn, im Durchmesser höchstens 2 Linien groſs.

Acht andere Glaswürfel gaben in allen Dimensionen dieselben Erscheinungen mit wenig Abwei-

chung; durch einige wurde kein grün, durch andere kein blau, sondern blos gelb und gelbroth in O. oder W. hervorgebracht.

12. Ich liefs einen dieser Würfel zu einem Cylinder umschleifen. Die Grundflächen desselben waren ganz eben und ziemlich parallel, die Seitenfläche war matt gelassen. Auch dieser brachte in *b c* über dem Bergkrystall-Prisma in allen Radien, welche 45° mit der Einfallsebene machten, dieselben Herstellungen des Doppelbildes, wechselnde Aufhebungen des Haupt- und Nebenbildes hervor, wie vom Glaswürfel in §. 8. angeführt worden. Fiel *b c* durch die Achse des Cylinders, so war das Bild vollkommen einfach. — Die Radien, welche mit der Einfallsebene zusammenfielen, und mit dieser 90° machten, stellten das Nebenbild nicht her.

13. Auf eine der Grundflächen des Cylinders wurde, etwa 3 Lin. von dem Mittelpunkte, eine Stelle, welche in *b c* ein lebhaftes Doppelbild des Bergkrystall hervorrief, mit Dinte umrissen, und mitten durch dieselbe eine feine, den Diameter bezeichnende Linie gezogen. Der Cylinder wurde nun um den Strahl *b c*, welcher perpendiculär durch die bezeichnete Stelle fiel, wie um eine Achse gedreht. Das Bild des Bergkrystalls wurde dadurch in einer Umdrehung viermal wieder einfach, vollkommen wie durch den Glimmer, Gyps u. s. w. Das Bild des Bergkrystalls war einfach, wenn der bezeichnete Diameter des Cylinders in der Einfallsebene lag, oder diese in einem Winkel von 90° durchschnitt, doppelt hingegen war es, und beide Bilder hatten gleiche Intensität, wenn dieser Diameter unter 45° die Einfallsebene schnitt.

14. Parallelepipeden von Glas, Cylinder mit elliptischen Grundflächen, Prismen mit dreiseitigen Grundflächen zeigten über verdoppelnden Krystallen, oder dem reflectirenden Glase *H H* ein von den Glaswürfeln verschiedenes Verhalten, doch ein eben so gesetzmäſsiges.

Mehrere Parallelepipeden wirkten wie das in §. 7. beschriebene; war deren Grundfläche aber breiter als jenes, so stellten sie, wenn die längere Seite in der Richtung von SO. nach NW., oder von NO. nach SW. lag, die Doppelbilder oder die Spiegelung. von *H H* in O. und W. zwar in der Mitte, dem gröſsten Theil der Länge des Glases nach, das aufgehobene Bild her, aber nicht in der Nähe der 4 Ecken, und es wurde auch in Linien, die den 4 Seiten des Parallelepipedons parallel liefen, und diesem bald näher, bald entfernter lagen, je nachdem die Parallelepipeden kleiner oder gröſser waren, die hergestellten Bilder sehr schwach, oder verschwanden fast gänzlich. — Lag die längere Seite des Parallelepipedons der Einfallsebene parallel, so erschienen nun an den 4 Stellen in der Nähe der Ecken, welche sich vorhin unwirksam erwiesen hatten, die aufgehobenen Bilder deutlich und lebhaft, hingegen in der Mitte der ganzen Länge nach nicht.

15. Glascylinder mit elliptischen Grundflächen verhielten sich wie die Parallelepipeden, auch sie stellten, wenn der groſse Durchmesser derselben von NO. nach SW., oder von NW. nach SO. gerichtet war, in beträchtlicher Länge und Breite die verschwundenen Bilder wieder her, u. s. w. An einem solchen Cylinder von 1 ½ Zoll Höhe habe ich gleichfalls den Wechsel in der Schwächung oder Aufhe-

ung des Haupt- und Nebenbildes wahrgenommen, während die große Achse seiner Grundfläche in der Einfallsebene lag, oder diese unter 90° schnitt, welches nicht erfolgte, wenn diese Achse sich in 45° mit der Einfallsebene befand.

16. Ein Würfel von Steinsalz von 5 Zoll Seite, brachte, obwohl er ziemlich klar war, in keiner Lage solche Erscheinungen als die Glaswürfel hervor; von keinem Theil desselben wurde die aufgehobene Spiegelung oder das Doppelbild hergestellt.

Eben so wenig bewirkt Wasser, oder irgend eine andere Flüssigkeit, in dem Strahl *b c* eine Herstellung des Doppelbildes, oder der Spiegelung in O. und W. Ich habe solche klar und schwach getrübt, farbig und farblos bis zu 8 Zoll Höhe, und auch gesättigte Auflösungen von Salzen angewendet, deren Krystalle eine doppelte Strahlenbrechung besitzen, und alle erwiesen sich gleich unwirksam.

Eis hingegen verhält sich in *b c* über verdoppelnden Krystallen und dem Glase *H H* wie Glimmer und Gyps, es stellt die aufgehobenen Bilder in einer Umdrehung viermal her, und macht sie viermal verschwinden.

Darstellung der sämmtlichen vorhin beschriebenen Erscheinungen, durch Brechung des Lichtes.

17. Es ist mir gelungen, alle Phänomene, welche die unbelegten Gläser *G G* und *H H* Fig. 1. durch Spiegelung unter den angegebenen Winkeln erzeugen, auch durch Brechung des Lichtes hervorzubringen; völlige Aufhebung der Durchsichtigkeit,

durch die Stellung der brechenden Glaser gegeneinander, Herstellung der Durchsichtigkeit durch Glimmer, Gyps, Glaswürfel u. s. w., Vereinfachung jedes der zwei Bilder des Doppelspathes durch Brechung, ferner eine gänzliche Aufhebung aller Spiegelung von *H H* Fig. 1. durch Verbindung einer Hälfte des Brechungsapparates mit dem Spiegelungsapparat, u. s. w.

18. Hr. Malus theilte in einem Berichte von seiner den 11. Merz im Institut de France vorgelesenen Abhandlung *) folgende später gemachte Entdeckung mit: „Nur ein Theil von dem Sonnenlichte, welches auf das erste unbelegte Glas *G G* Fig. 1. fällt, wird auf *H H* reflectirt und dieser bringt die oben §. 1. beschriebenen Phänomene hervor, der übrige Theil geht durch *G G* hindurch. Fängt man diesen hindurchgegangenen Theil *b f* mit einem dritten *belegten* Glase, *M M* Fig. 1. auf, und zwar so, dafs er gleichfalls vertikal auf ein viertes und wiederum unbelegtes Glas *N N* reflectirt wird, so erhält man einen Strahl *f g*, welcher zwar die nämlichen Eigenschaften besitzt, als der Strahl *b c*, aber in einem gerade entgegengesetzten Sinne; denn von dem Glase *N N* wird zwar nach allen Weltgegenden hin ein Bild reflectirt, es ist aber dasselbe in O. und W. lebhafter als in S. und N., und das von *H H* reflectirte Licht war bekanntlich in S. und N. am lebhaftesten. Hieraus folgert Hr. Malus, dafs das durch *G G* gegangene Licht *f g* aus einer Portion unveränderten Lichtes, und einer Portion im gerade entgegengesetzten Sinne von dem Strahle *b c* polarisirten Lichte bestehe."

*) Moniteur 1811. N. 72.

19. Die Beobachtung ist richtig. Das von *N N* reflectirte Bild ist in O. und W. (also in 90° mit der Einfallsebene) lebhafter als in S. und N. wenn *M M* ein belegter Spiegel ist; doch zeigte mir auch schon *H H* die nämlichen Erscheinungen wenn ich in *G G* einen belegten Spiegel aufstellte.

Waren aber alle 4 Reflectoren von unbelegten Spiegelglase (also auch *M M*) so verhielt sich das von *N N* gespiegelte Bild vollkommen wie das von *H H* gespiegelte, d. h. das Glas in *N N* brachte nun in O. und W. eben so wenig ein gespiegeltes Bild hervor als *H H* in O. und W., und die Bilder von beiden waren in S. und N. am lebhaftesten. Da sich nun hier keine Spur von einem Bilde von *N N* in O. und W. zeigte, was doch hätte erfolgen müssen, wenn die in *b f* angenommene Portion des in Malusschen Sinne polarisirten Lichtes von *M M* auf *N N* reflectirt wurde; so konnte auch diese Behauptung von Malus nicht für hinlänglich begründet gehalten werden.

20. Herr Biot machte in einem Berichte von seiner gleichfalls den 11. Merz 1811. im Institut de France vorgelesenen Abhandlung *) folgende Erfahrung bekannt: „Wenn die Flamme einer Kerze durch eine Säule von mehreren parallel über einander geschichteten Gläsern und durch ein hinter denselben befindliches Prisma von Kalkspath betrachtet wird, so erscheinen 2 Bilder von gleicher Intensität, so lange das Licht perpendiculär auf die Fläche der Gläser fällt, wird aber der Einfallswinkel des einfal-

*) Moniteur 1811. No. 73.

lenden Strahles mit der ersten Fläche der Gläser verkleinert, so nimmt die Intensität des einen Bildes nach und nach ab, und das Bild verschwindet endlich gänzlich, wenn jener Winkel eine gewisse Gränze erreicht hat. Ferner bemerkt er, daſs der Winkel unter welchem die Gläser, bei gleicher Intensität des Lichtes, das Verschwinden des einen Bildes bewirken von der Zahl der Gläser abhänge, und daſs der Einfallswinkel, in welchem das eine Bild unsichtbar werde, sich um so mehr dem Perpendikel nähere, je gröſser die Anzahl der Glasscheiben ist. Hr. Biot sieht dieſs als einen Beweis an, daſs gewisse Theile des Lichtes sich in einer Anwandlung zur leichtern Zurückwerfung (dans un accès de facile réflexion) und die andern in einer Anwandlung zum leichtern Durchgehen (dans un accès de facile transmission) befanden."

21. Die in den 3 letzten §§. erzählten Erfahrungen veranlaſsten folgende Reihe von Versuchen, um das Verhältniſs der Spiegelung zur Brechung näher auszumitteln.

Ich schichtete 30 dünne Spiegelgläser von 1 pariser Fuſs Länge und 4 Zoll Breite übereinander, und stellte sie wie Fig. 3. angiebt, so, daſs sie mit ihrer Schneide *n o* auf dem Tische ruhten, und *q n* und *p o* perpendikulär standen. In *a* befand sich eine Kerze, in *c* ein Prisma von Kalkspath und in *d* das Auge. Als die erste Fläche der Gläser einen Winkel von etwa 55° mit dem einfallenden Lichte machte, erschien jedes der beiden Bilder des Doppelspathes in einer Umdrehung desselben 2mal einfach. Glimmer zwischen den Gläsern und dem Doppelspathe stellte die verschwundenen Bilder wieder her. Ich

gab dem Prisma die Stellung, dafs das *gewöhnliche* Bild hier durch *Brechung* der Gläser einfach erschien und richtete hierauf das Prisma in unveränderter Lage gegen die erste Fläche der Gläser, so dafs das von *b* Fig 3. unter ungefähr 35° *reflectirte Licht* durch den Doppelspath ging, und es erschien nur das von der *ungewöhnlichen oder specifiken* Brechung herrührende Bild einfach.

22. Die 30 Gläser wurden hierauf auf die schmale Seite *q n* gestellt, wie Fig. 4. angiebt, und von der Flamme abgekehrt gegen den Horizont so weit geneigt, dafs das Licht wieder unter einem Winkel von ungefähr 35° auf die Fläche der Gläser auffiel. Nun erschien in der vorigen Lage des Doppelspathprismas durch *Brechung* das *ungewöhnliche* Bild, dem Auge in *d* einfach und durch *Spiegelung* von der ersten Fläche der Glaser, wenn das Prisma in die dazu erforderliche Lage gebracht war, das *gewöhnliche* Bild.

Diese Versuche erweisen also entscheidend, 1) *dafs nicht nur Brechung und Spiegelung in Beziehung auf die Aufhebung eines oder des andern der Doppelbilder des Kalkspathes sich entgegensetzt verhalten, sondern auch* 2) *dafs bei der Brechung die Ebenen, welche sich unter* 90° *schneiden in Beziehung auf die Aufhebung jedes der Bilder des Doppelspathes sich eben so entgegengesetzt verhalten, als bei der Spiegelung. Oder allgemeiner ausgedrückt, die Vereinfachung eines oder des andern der Bilder des Kalkspathes hängt ab von der verschiedenen Lage der Gläser, es sey nun der brechenden oder der spiegelnden Gläser, zum Hauptschnitte des Kalkspathes.*

23. Zwei Säulen, jede von 30 dünnen Spiegelgläsern beide in einer Neigung von 55° gegen den Horizont, wurden vor eine Kerze gestellt. Die Flamme erschien dadurch, mit blosen Auge betrachtet, zwar geschwächt, doch noch recht lebhaft. Der Apparat wurde nun so verändert, daſs die eine Saule die vorige Neigung gegen den Horizont behielt, wie *L L* Fig. 5. darstellt; die andere aber wurde perpendikulär auf einen Azimuthalkreis so gestellt, daſs die erste Fläche der Gläser mit dem einfallenden Lichte gleichfalls einen Winkel von ungefähr 55° machte, wie *I I* Fig. 5. angiebt.

Die Flamme einer Kerze in *a*, und selbst die einer Argandschen Lampe durch diese Gläser betrachtet, war nun in *d* durchaus nicht mehr zu erkennen, sie wurde aber sogleich wieder sichtbar, wenn ein Glimmerblatt zwischen die beiden Glas-Säulen gehalten wurde. In einer perpendikulären Umdrehung des Glimmerblattes verschwand die Flamme viermal. Scheiben von Bergkrystall und Gyps, Rhomboëder von Kalkspath u. s. w. stellten gleichfalls die Durchsichtigkeit der Gläser wieder her, Steinsalz und Fluſsspath wirkten hier aber eben so wenig, als im Spiegelungsapparat.

Und somit ist es denn von allen Seiten und unwidersprechlich erwiesen, daſs das gebrochene Licht unter ähnlichen Bedingungen dieselben Erscheinungen bewirkt, welche am gespiegelten früher wahrgenommen wurden.

24. Eine Säule von 15 Lagen wurde mit dem Apparat Fig. 1. verbunden. *G G* war von unbelegtem Glase, *M M* ein Metallspiegel und *H H* und *N N*

waren wieder unbelegte Gläser. Die Säule von 15 Gläsern befand sich in dem Strahle *a b*, (welches für directes Sonnenlicht zu nehmen ist), und war mit *G G* parallel *). Das durch dieselben gegangene und von den Spiegeln weiter reflektirte Licht zeigte nun folgende Erscheinungen. Das unter dem Metallspiegel *M M* befindliche Glas *N N*, gab in O. und W. ein recht lebhaftes Bild in S. und N. hingegen keines. Dieser Versuch stellte also das Phänomen, welches laut §. 18 und 19. unvollkommener beobachtet war, entscheidender dar. Ein Glimmerblatt in *b f* oder *f g* gehalten, stellte die Spiegelung von *N N* in S. und N. wieder her, und schwächte in derselben Lage die in O. und W.

25. Die Säule von 15 Gläsern wurde herumgedreht, so dafs sie die Lage zu dem Sonnenstrahl *a b* Fig. 1. erhielt, welche Fig. 5. angiebt, und die Seite *n o* von SW. nach NO., oder von SO. nach NW. gerichtet war. Jetzt verhielt sich alles entgegengesetzt. Das Glas *N N* gab in S. und N. ein lebhaftes Bild und in O. und W. keines. Glimmer in *b f* und *f g* stellte das Bild in O. und W. wieder her, und schwächte das in S. und N.

Hierdurch wird also der §. 18. angeführte Versuch von Malus dahin berichtigt, dafs nur dann eine Schwächung des von dem belegten Spiegel auf das vierte unbelegte Glas reflectirten und von diesem weiter reflectirten Lichtes in S. und N. erfolgen

*) d. h. sie machte einen Winkel von ungefähr 54° mit dem Horizonte, wie *G G* und die übrigen reflectirenden Gläser in allen vorhergehenden Versuchen. *Sk.*

kann, wenn das erste Glas *G G* gegen den Horizont geneigt ist wie in allen seinen Versuchen, aber keinesweges wenn *G G* eine entgegengesetzte Lage hat.

Es ist ferner aus den vorhergehenden Versuchen zu ersehen, dafs mit der vermehrten Zahl der Gläser das entgegengesetzte Verhalten des gebrochenen Lichtes gegen das gespiegelte deutlicher hervortritt. Die Intensität des Lichtes bestimmt die Anzahl der Scheiben.

Aus diesen beiden letzten Versuchen geht zugleich hervor, dafs die Metallspiegel sich hier als indifferente Körper verhalten, von welchen in den Erscheinungen nichts bestimmt wird, und dafs hierbei alles auf das Verhältnifs des ersten und letzten brechenden und spiegelnden Glases zu einander ankommt, und dafs nur durch diese beiden die Erscheinungen hervorgebracht werden.

26. Das Verhalten von den reflectirenden Gläsern *G G* und *H H*, während die brechende Glassäule die Stellung hatte wie in §. 24., war folgendes. *H H* brachte nach keiner Weltgegend hin ein gespiegeltes Bild hervor. Ein Glimmerblatt in *a b* zwischen der Glassäule und *G G* gehalten, stellte die Spiegelung von *H H* in S. und N. wieder her, aber nicht die in O. und W; um diese hervorzurufen, mufste noch ein zweites Glimmerblatt in *b c* zwischen die Gläser *G G* und *H H* gebracht werden.

Diese Erfahrung zeigte, dafs das von *G G* reflectirte Licht schon durch das Verhältnifs dieses Spiegels zur brechenden Säule so weit geschwächt ey, dafs es nun nicht mehr weiter reflectirt erden könne. Als die Zahl der brechenden

Gläser noch vermehrt wurde, verschwand auch wirklich das von *G G* auf ein weifses Papier reflectirte Bild gänzlich, und Glimmer stellte es wieder her. Wurde nun *G G* herumgedreht, so dafs es im Horizont unter dem vorigen Winkel reflectirte, indem es gegen den Strahl *a b* immer die vorige Neigung behielt, so gab es gegen W. und O. ein lebhaftes Bild. Erhielt *G G* wieder seine vorige Lage und wurde die Glassäule herumgedreht, so dafs sie die Richtung von SO. nach NW. hatte, wie in §. 25. so verhielt sich *H H* vollkommen so, als wenn keine brechenden Gläser sich vor *G G* befunden hätten, es gab in S. und N. ein lebhaftes Bild, in O. und W. dann immer keines.

Hieraus folgt: 1) *dafs die gleichnamige Lage des verbundenen brechenden und spiegelnden Apparats sich verhält, wie die ungleichnamige, (d. h. sich kreuzende) Lage zweier verbundenen spiegelnden oder zweier verbundenen brechenden Glasapparate und* 2) *dafs umgekehrt die ungleichnamige Lage des verbundenen brechenden und spiegelnden Apparates sich verhält, wie die gleichnamige Lage zweier spiegelnden oder zweier brechenden Apparate.*

27. Aus den sämmtlichen §. 21 bis §. 26. erzählten Versuchen geht deutlich hervor, dafs die gebrochenen und gespiegelten Bilder oder Strahlen sich genau so gegen einander verhalten, wie sich die beiden Bilder eines Doppelspathes gegeneinander verhalten, dafs also jeder durchsichtige Körper als ein verdoppelnder angesehen werden kann, welcher sich nur darin von den verdoppelnden Krystallen unterscheidet, dafs seine beiden Bilder nach entgegen-

gesetzten Richtungen hin fallen. Es wäre nun zu untersuchen, ob nicht entgegengesetzte Spiegelung und Brechung innerhalb der krystallisirten Körper, das begründet, was uns als doppelte Strahlenbrechung erscheint.

28. Ich übergehe hier die Erscheinungen, welche verdoppelnde Krystalle in dem verbundenen Brechungs- und Spiegelungsapparat zeigen, da sie sich nun leicht aus den bereits angegebenen ableiten lassen.

Nur einige Versuche über das Verhalten der Säule von 15 Gläsern in *b c* Fig. 1. zwischen den unbelegten Gläsern *G G* und *H H* will ich noch anführen.

29. Es falle der Strahl *a b* directe auf *G G*, und die Glassäule befinde sich in *b c* über *H H*, während dieses in O. oder W. kein Bild giebt. So lange die Glassäule mit ihrer längern Seite in der Einfallsebene, oder in der Ebene welche diese in 90° durchschneidet, horizontal liegt, oder auch in dieser Ebene gegen den Horizont geneigt wird; so wird die Spiegelung von *H H* in O. oder W. nicht hergestellt. Befindet sich hingegen die längere Seite der Säule in der Ebene, welche mit der Einfallsebene 45° macht, so wird die Spiegelung von *H H* sogleich hergestellt, schon wenn diese Säule *I I* horizontal liegt, es wurde aber das Bild von *H H* in O. oder W. am lebhaftesten als *I I* einen Winkel von ungefähr 54° mit dem Horizont machte.

30. Anders ist es wenn das Glas *H H* in der Einfallsebene, hier in N. oder S. reflectirt. In diesem Falle ändert die Säule *I I* horizontal um *b c* wie um eine Achse gedreht, nicht das mindeste.

Wird aber *I I* in der Einfallsebene so geneigt, daſs dessen Flachen mit *G G* oder mit *H H* parallel werden, so verschwindet das von *H H* in S. oder N. gespiegelte Bild gänzlich. Dagegen ist das Bild von *H H* in S. oder N. am lebhaftesten, wenn *I I* in der die Einfallsebene unter 90° durchschneidenden Ebene bis auf 54° gegen den Horizont geneigt wird. Dieſs rührt daher, weil in dieser letzten Lage von *I I* einzig gebrochenes Licht auf *H H* fällt, in der vorigen aber keines. Und dieſs ist wiederum eine nothwendige Folge der Action des Glases *G G* mit der Säule *I I*, welche beide zu einem vollständigen Apparat verbunden sind. Denn in dem erstern Falle befanden sich diese beiden Glieder des Apparates in gleichnamiger Lage, und es konnte deſshalb laut dem §. 26. aufgestellten ersten Gesetz kein Licht, oder nur ein höchst schwaches zum Glase *H H* gelangen. In dem zweiten Falle war die Lage von *I I* und *G G* ungleichnamig, d. h. die Flächen derselben kreuzten sich rechtwinklig, es konnte also Licht auf *H H* fallen, welches dann weiter reflectirt wurde. Ob die Säule *I I* sich in *a b* Fig. 1. oder in *b c* befindet, ist mithin gleichgültig.

51. Was nun die Action der Säule *I I* zwischen *G G* und *H H* betrifft, während letzteres, in O. oder W. kein Bild giebt, wie in §. 29. so bleibt natürlich nach den beiden verschiedenen Lagen von *I I* gegen *G G* auch hier die Wirkung dieselbe, d. h. das auf *H H* fallende Licht ist am lebhaftesten, wenn die Flächen von *I I* und *G G* *) sich unter einem rech-

*) Versteht sich daſs beide immer einen Winkel von 54° mit dem Horizont machen müssen. *Sk.*

ten Winkel schneiden. Es wird aber hierdurch noch nicht die Spiegelung von *H H* in O. oder W. hergestellt, weil die Aufhebung dieser Spiegelung einzig von der Lage der Gläser *H H* und *G G* gegen einander herrührt, und *I I* in dieser Lage nur den ursprünglichen Zustand unverandert bestehen läſst. Einzig eine mittlere Richtung dieses dritten mittleren Gliedes *I I* im Apparate, vernichtet daher auch hier, wie in allen vorhergehenden Versuchen, das Phänomen, welches die zwei äuſsern sich unter rechten Winkeln kreuzenden Gläser hervorbrachten.

Farbige Figuren durch den brechenden und spiegelnden Apparat.

52. Ich habe nun noch einige merkwürdige Erscheinungen zu beschreiben, welche ich an Glaswürfeln, Cylindern und andern 1 bis 2 Zoll dicken parallelen Glasmassen wahrgenommen habe: Figuren durch Brechung des Lichtes hervorgebracht, welche den Chladnischen Klangfiguren ähnlich sind, und auch so mannigfaltig verändert werden können, als diese.

53. Zwischen den beiden §. 23. beschriebenen Säulen meines brechenden Apparates, welche die Stellung gegen einander hatten, wie Fig. 5. angiebt, wurde ein Glaswürfel von 1 ¼ paris. Zoll Seite, auf eine horizontale Unterlage gelegt, so daſs dessen brechende Seiten vertikal standen, und in Beziehung auf *b c* Fig. 5. perpendikulär waren. Wurde nun der Glaswürfel von *d* aus im Tageslichte betrachtet, so sah man in seinem Innern mitten ein schwarzes Kreuz, und in den Ecken vier Ringe in

den lebhaftesten prismatischen Farben. Fig. 8. stellt ein solches Bild, wiewohl nur unvollkommen, dar. Die Folge der Farben war dann, wo sie am vollständigsten erschienen, aufsen gelb, dann roth, violett, blau, grün und mitten wieder gelb; doch hatten einige Glaswürfel kein Gelb und Grün, sondern nur Blau in der Mitte, an andern fehlte auch das Blau, und in einigen Würfeln sah man an diesen Stellen nur gelbe Flecken. Kleinere Glaswürfel von $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{4}$ Zoll Seite zeigten gar keine Farben, doch in der Mitte ein deutliches schwarzes Kreuz. Die Streifen in den Gläsern konnten höchst unregelmäfsig und verworren seyn, die Figuren waren jederzeit regelmäfsig. Sehr starke und zugleich regelmäfsige Streifen im Glase, schienen nachtheilig zu wirken. Ins gelbliche ziehende Gläser gaben die Erscheinung minder vollkommen. Die lebhaftesten Farben erzeugten französisches Krystallglas und einige Sorten von ganz weifsem böhmischen Glase. Die verschiedenen Glassorten bedürfen mithin noch einer eigenen Untersuchung.

54. Ein Glimmerblatt zwischen dem Würfel und den spiegelnden Gläsern gehalten, veränderte Fig. 8. folgendermassen: Das schwarze Kreuz wurde in der Mitte hell und durchsichtig, zwei Theile desselben traten bogenförmig in zwei gegenüber liegende Farbenringe und verdunkelten deren äufsere Farben, das mittlere Gelb wurde zugleich gröfser und lebhafter, — die zwei andern Farbenringe zogen sich zusammen und wurden in der Mitte lebhaft blau, vor ihnen blieben die beiden andern Theile des Kreuzes als schwarze Bogen stehen. — So erschien die Figur in derjenigen Lage des Glimmers, in wel-

cher er im Spiegelungsapparate die Doppelbilder, oder die Spiegelungin O. und W. herstellt. In einer Umdrehung des Glimmers um $b\ c$, wie um eine Achse, kam Fig. 8. viermal zum Vorschein.

35. Erhielt die erste Säule $I\ I$ Fig. 5. gleiche Neigung gegen den Horizont mit der zweiten Säule $K\ K$ und befand sich der Glaswürfel wie vorhin zwischen beiden, so erschien nur in der Mitte ein helles Kreuz. Das vorige schwarze Kreuz hatte sich zerlegt und war bogenförmig in die Farbenringe getreten, welche es aufsen braun machte, wie Fig. 9. darstellt. Die Mitte der Farbenringe, welche vorhin gelb gewesen war, hatte nur die entgegengesetzte Farbe, violett, und der blaue Theil war gelbroth geworden. Glimmer zwischen den Gläsern und dem Würfel brachte wieder eine neue Figur hervor.

36. Hatten die Säulen $I\ I$ und $L\ L$ wieder die Lage gegen einander, wie in Fig. 5., und war der Glaswürfel so befestigt, dafs er auf einer Kante ruhte und die brechenden Flächen vertikal standen, wie vorhin, so wurde Fig. 10. sichtbar. Glimmer veränderte auch diese, wie jede andere Figur.

37. Der in §. 12. beschriebene Glascylinder zwischen den Säulen $I\ I$ und $L\ L$ Fig. 5., bildete eine ähnliche Figur als der Glaswürfel, er hatte in der Mitte ein schwarzes Kreuz, aufsen lief aber ein farbiger Ring um den ganzen Cylinder, welcher innen gelb und aufsen blau war.

Eine andere etwas conische und aufsen gleichfalls matt geschliffene Glassäule gab aufser dem schwarzen Kreuz in der Mitte zwei concentrische farbige Ringe, wie in Fig. 11. abgebildet ist. Dieser

doppelte Farbenring rührte offenbar daher, daſs die eine Grundfläche kleiner als die andere war. Die Ränder der Säule hatten keine Facetten, sondern waren hier ziemlich scharf.

38. In Glascylindern mit elliptischen Grundflächen ist der Theil des schwarzen Kreuzes, welcher im kleinen Durchmesser liegt, breiter als der im groſsen Durchmesser befindliche Theil desselben.

Parallelepipeden verhalten sich eben so. In Fig. 6. ist die Figur eines Parallelepipedons, welches horizontal auf seiner Grundfläche lag, dargestellt. Machte die Grundfläche desselben mit dem Horizont einen Winkel von 45°, so entstand Fig. 7., wo die Mitte hell und durchsichtig war.

Der Cylinder mit elliptischer Grundfläche erscheint gleichfalls in der Mitte durchsichtig, wenn die groſse Achse der Ellipse unter 45° gegen den Horizont geneigt ist.

Prismen mit dreiseitigen Grundflächen gaben wieder andere Figuren, von welchen Fig. 12. eine darstellt.

39. Würfel von klarem Steinsalz zwischen den Gläsern *II* und *LL* brachten keine Figuren hervor, sie blieben ganz dunkel und stellten auch in keiner Lage die Durchsichtigkeit der Glassäulen her, wie vom Glimmer oben angeführt worden ist. Fluſsspath verhielt sich wie das Steinsalz.

40. Auch Wasser und die Flüssigkeiten überhaupt brachten weder Figuren hervor, noch stellten sie die Durchsichtigkeit her, wenn sie in hohlen, aus Glasscheiben zusammengesetzten Würfeln zwischen die Gläsersäulen des Apparates gebracht wurden.

41. Kalkspath Rhomboëder erscheinen zwischen den Säulen *I I* und *L L* Fig. 5. dunkel und undurchsichtig, wenn der Hauptschnitt vertikal oder horizontal liegt, und sie sind vollkommen durchsichtig, so dafs man durch sie und die 60 Gläser der Säulen hinlänglich erleuchtete Gegenstände erkennen kann, wenn der Hauptschnitt 45° mit dem Horizonte macht. Solche Figuren wie das Glas bringt aber weder der Kalkspath noch irgend ein anderer krystallisirter Körper hervor.

Farben zeigen zwar auch einige Krystalle im brechenden Apparate, welche vorher in ihnen nicht zu bemerken waren; diese sind aber von denen der Glasmassen verschieden, es sind epoptische Farben, welche von feinen Trennungen der innern Bruchflächen herrühren, auch bilden sie nie regelmäfsige Figuren. Die Bruchflächen werden zugleich im Apparate sichtbar, wenn sie es vorher nicht waren, wie ich diefs unter andern an einer Scheibe von Bergkrystall bemerkt habe, in welcher mit blosem Auge keine Spalten oder Risse zu bemerken waren.

42. Dafs die Farbenfiguren in den Glaskörpern auch durch Spiegelung erzeugt werden können, ergiebt sich aus allen vorigen Erfahrungen von selbst. Man neige zwei unbelegte Gläser unter einem Winkel von ungefähr 110° gegeneinander *), und stelle einen Glaswürfel oder Cylinder u. s. w. zwischen beide, so dafs die Flächen des brechenden parallelen Glaskörpers gleiche Neigung gegen jedes der beiden

*) Diefs ist der Winkel den die Spiegel in allen vorhergehenden Versuchen mit einander machten. *Sk.*

spiegelnden Gläser haben. Ist das erste Glas vom Tages- oder Sonnenlichte erleuchtet, so sieht man im zweiten Glase eine oder die andere Figur, und zwar, wenn die Flächen der spiegelnden Gläser eine ungleichnamige Lage haben, (d. h. wenn sie sich unter einem rechten Winkel schneiden), die Figur mit dem dunkeln Kreuz in der Mitte; haben aber die spiegelnden Flächen eine gleichnamige Lage, (d. h. sind sie mit einander parallel, oder machen sie mit einander einen Winkel von 110°), so sieht man die Figur mit dem hellen Kreuz in der Mitte. Im ersten Glase sieht man keine Figur, wenn das einfallende directe Licht von dem zweiten Spiegel mittelst eines Schirms abgehalten wird. Stellt man den Versuch aber in Freien an und so, dafs das Tageslicht auf beide spiegelnde Flächen fallen kann, so sieht man die nämliche Figur in dem einen wie in dem andern Spiegel. Denn nun vertritt ein Spiegel gegen den andern die Stelle des ersten Reflectors, was in dem vorhergehenden Falle nicht stattfinden konnte. Die Figuren in den Glaskörpern werden noch vollkommener, die Farben noch glänzender, wenn man Spiegel von schwarzem Glase anwendet *). Die beigegebenen Zeichnungen sind nach den Bildern in schwarzen Gläsern verfertigt. An den übrigen 4 Seiten der Glaswürfel erscheinen durch innere Spiegelung gleichfalls farbige Figuren, deren Beschreibung ich hier übergehe.

---

*) Auch gewöhnliche Spiegelgläser, deren hintere Fläche matt geschliffen, und dann mit einem schwarzen Firnifs überzogen werden, sind brauchbar. *Sk.*

5. Auch ein einfacher schwarzer Spiegel, oder ein einfacher brechender Apparat zeigt unter gewissen Bedingungen die farbigen Figuren in den Glaskörpern. Vor einem schwarzen und gegen den Horizont geneigten Spiegel werde ein Glaswürfel gehalten und so gewendet, dafs nur zwei Seiten desselben vollkommen im Spiegel gesehen werden. Steht nun die Sonne bei unbewölktem Himmel in Osten, und wendet sich der Beobachter gegen Norden oder Süden, und neigt das schwarze Glas in der Richtung gegen den Horizont, dafs die nördliche oder südliche Himmelsfläche als Hintergrund des Glaswürfels im Spiegel erscheint, so wird er die Figur mit dem schwarzen Kreuz in der Mitte Fig. 8. gewahr werden. Stellt sich der Beobachter hingegen so, dafs ihm die Sonne im Rücken steht, und neigt den schwarzen Spiegel gegen den westlichen Himmel, so sieht er im Glaswürfel die 9te Fig. mit dem hellen Kreuz in der Mitte. Wenn die Sonne in Westen steht, so sieht man diese Figur in dem gegen Osten gewendeten Spiegel, und so immer die entgegengesetzten Figuren, je nachdem die Sonne in Beziehung auf den Spiegel zur Seite oder im Rücken steht. Wird aber das Glas directe gegen die Sonne, oder gegen den sie zunächst umgebenden helleren Himmelsraum gerichtet, so erscheint keine Figur in dem gespiegelten Glaswürfel. Eben so wenig zeigt sich eine Figur im einfachen schwarzen Spiegel, bei gleichförmig bedecktem Himmel, wenn der Versuch im Freien oder im offenen Fenster angestellt wird. Eine einfache Glasscheibe vor dem Würfel, bringt aber sogleich, auch bei ganz bedecktem Himmel die farbige Figur hervor, obwohl nur schwach. Lebhaf-

ter wird das Bild, wenn man mehrere Scheiben und dazu in der oben angegebenen Neigung vor dem Würfel stellt.

44. Aus den letzten Beobachtungen geht hervor, dafs bei einer einfachen gleichförmigen Beleuchtung des Glaswürfels und Spiegels die farbigen Figuren nicht entstehen können, sondern dafs der Glaswürfel sich jederzeit zwischen zwei, von einem lebhaften Licht erleuchteten, brechenden oder spiegelnden durchsichtigen Mitteln, oder einem brechenden und einem spiegelnden, befinden müsse; und *hieraus folgt, dafs die Trübung eines lebhaften Lichtes als die erste Bedingung der Figurenbildung angesehen werden mufs.*

Die im vorhergehenden §. zuerst angeführten Beobachtungen nöthigen uns anzuerkennen, dafs der Himmel dort die Stelle des zweiten Spiegels oder brechenden Glases vertritt, und zwar auf eine zweifache entgegengesetzte Weise, je nachdem das Hauptlicht, die Sonne, dem spiegelnden Glase im Rücken, oder zur Seite steht. Im ersten Fall verhält sich die erleuchtete Himmelsfläche wie ein Spiegel in gleichnamiger Lage zu einem zweiten Spiegel, in welchem das Bild gesehen wird; und im letzten Falle verhält sie sich wie ein Spiegel in ungleichnamiger Lage gegen einen zweiten *). Noch mufs ich hier



*) Oder auch im ersten Falle wie ein erleuchtetes brechendes Mittel zu einem Spiegel in ungleichnamiger Lage, und im zweiten, wie ein brechendes Mittel in gleichnamiger Lage mit dem ersten. *Sk.*

anführen, dafs jede viertel Umdrehung des schwarzen spiegelnden Glases, während dieses immer einer und derselben Himmelsgegend zugekehrt bleibt, die entgegengesetzte Figur eben sowohl hervorbringt, als wenn der Glaswürfel sich zwischen zwei schwarzen Spiegeln befände, wovon das eine um den perpendikulär durch den Würfel gehenden Strahl eine viertel Umdrehung machte.

45. In den vorhergehenden §. §. haben wir diese Erscheinungen nur als subjective kennen gelernt; dafs sie aber auch wahrhaft objective sind, geht schon aus den §. 8 bis 15 mitgetheilten Beobachtungen hervor, und wird auch vollkommener durch folgende Versuche erwiesen.

Es falle das Sonnenlicht durch eine Oeffnung von etwa 2 bis 3 Linien im Durchmesser auf das unbelegte Glas *G G* Fig. 1. oder noch besser auf einen schwarzen Spiegel, und werde unter dem gewöhnlichen Winkel auf *H H*, gleichfalls von schwarzem Glase reflectirt. Zwischen *G G* und *H H* befindet sich der Glaswürfel in der §. 8. angegebenen Richtung auf einer horizontalen Unterlage, welche gleichfalls eine Oeffnung von etwa 3 Linien hat, und der Strahl *b c* falle durch dieselbe und den Würfel auf *H H*, während diefs in O. und W. kein gespiegeltes Bild giebt. Der Beobachter schaue in der Richtung *c d* in den Spiegel *H H*, so sieht er, wenn der Glaswürfel hin und her geschoben wird, abwechselnd ein helles und trübes, ein farbiges und farbloses Bild im Spiegel, welche genau in der Folge und Ordnung eintreten, wie Fig. 8. darstellt. Es scheint der ganze Würfel von dieser Figur, erfüllt zu seyn, und die Herstellung und Wiederaufhebung der Spie-

gelung einzig davon abzuhängen, ob der Strahl *b c* sich an einer hellen oder dunkeln, an einer farbigen oder farblosen Stelle der Figur im Glaswürfel befindet.

46. Bleibt der Cubus unverändert, und wendet man die Fläche des Spiegels *H H* nach S. oder N. so ist das Bild hell, wenn *b c* in der Mitte des Würfels auffällt, es wird trüb und farbig, wenn *b c* sich den Ecken des Würfels nähert, und man sieht den Wechsel und die Folge der Farben in der Ordnung wie Fig. 9. angiebt. Ein ähnliches Verhalten zeigen der Cylinder und die übrigen Glaskörper.

47. Wir ersehen hieraus, daſs es für die Bildung der farbigen Figur im Glaskörper völlig gleichgültig ist, auf welchen Punkt desselben der begränzte helle Strahl *b c* fällt. Ueberall trifft er auf Theile einer, wie es scheint, schon gebildeten Figur, welche seine Wirkung modificiren. Da nun frühere Erfahrungen bereits erwiesen haben, daſs die farbigen Figuren nach der verschiedenen Form der Glaskörper verschieden ausfallen, und da auch hier die äuſsern Theile des Glaskörpers, wo sie von dem Hauptlichte *b c* gar nicht directe getroffen werden, doch zur Entstehung der vollständigen Figur mitwirken: so nöthigt uns dieſs dem durch den ganzen Körper verbreiteten schwächeren Lichte einen thätigen Antheil an jener Figurenbildung zuzuschreiben. Auch ist nicht zu übersehen, daſs die entgegengesetzte Lage von *H H* gegen *G G* auch die entgegengesetzten Figuren an einem und demselben Glaskörper noch da hervorruft, wo nur ein kleiner Theil von dessen Flächen der unmittelbaren Wirkung der reflectirenden Gläser ausgesetzt ist.

48. Die vollkommenste objective Darstellung der farbigen Figuren der Glaskörper ist folgende. Es falle das Sonnenlicht entweder directe, oder von einem Metallspiegel reflectirt durch eine Oeffnung von 1 ½ bis 2 Zoll auf den schwarzen Spiegel *G G*, und der Würfel werde so befestigt, daſs seine horizontalen Seiten ganz frei und unbedeckt sind, und von dem vollen Lichte in *b c* getroffen werden. Nun reflectirt der unter dem Würfel befindliche schwarze Spiegel *H H* die ganze Figur des Würfels mit dem lebhaftesten prismatischen Farben, auf einen gegenüberstehenden weiſsen Schirm; und zwar, wenn die Mittagsebene für die Einfallsebene genommen wird, erscheint in O. und W. die 8te Fig. mit dem schwarzen Kreuz in der Mitte, und in S. und N. die 9te Fig. mit dem hellen Kreuz in der Mitte. Wird der Würfel gedreht, während *H H* unverändert bleibt, so ändert sich die farbige Figur gleichfalls. Entfernt man *H H* gänzlich und fängt das von *G G* reflectirte und durch den Würfel gegangene Licht mit einem Schirm auf, so ist auf diesem keine Spur einer Figur zu entdecken.

Diese Versuche beweisen zugleich, so wie alle vorhergehenden, daſs die 3 Glieder des Apparates, die beiden Spiegel G G und H H und der Würfel oder Cylinder u. s. w. an der Bildung der Figuren gleichen Antheil haben; daſs mithin die Bestimmungen zu jenen Figuren nicht im Strahl b c fertig liegen, sondern daſs sie durch die äuſsern Bedingungen an demselben erst als Erscheinungen gesetzt werden. Und die ersten dieser Bedingungen sind eine Beschattung und eine doppelte Beleuchtung.

49. Es war nun zu untersuchen, wie sich Bergkrystall- und Kalkspath-Prismen in Beziehung auf die Figurenbildung in den Glaskörpern verhalten. Vergleicht man Fig. 2. mit Fig. 8. und die dazu gehörenden Beschreibungen in § 8 und §. 55. *), so findet man, daſs die Punkte, wo das Doppelbild wieder erscheint, in die hellen Stellen der Figuren fallen, (d. h. in den weiſsen zunächst am schwarzen Kreuze gränzenden Raum und in den innern gelben Theil der farbigen Ringe, und daſs das Bild da wieder einfach ist, wo sich die dunkeln Stellen der Figur befinden; α fällt in die Mitte des schwarzen Kreuzes, β und γ in die dunkeln Theile der farbigen Ringe.

50. Ich lieſs das durch eine Oeffnung von 1 ½ Zoll einfallende Sonnenlicht von dem Spiegel *G G* Fig. 1. auf den Glaswürfel und ein darunter befindliches Bergkrystall-Prisma fallen. Obwohl beide nun ganz erleuchtet waren, so zeigte sich doch keine der beschriebenen farbigen Figuren. Das vorher einfach gewesene prismatische Farbenbild war aber in der §. 8. beschriebenen Lage des Glaswürfels doppelt, und beide prismatischen Farbenbilder waren mit gebrochenen dunkeln Streifen bedeckt; ungefähr so Diese Streifen rühren offenbar von einer Figur des Glaswürfels her, welche aber nicht vollkommen erscheinen konnte, weil der brechende Winkel des Bergkrystall-Prismas sehr groſs war. Es erhellet hieraus, daſs die dicken parallelen Glasmassen über-

*) Dort war das Sonnenlicht durch eine Oeffnung von etwa 2 Linien auf den Würfel und das Prisma gefallen.

all, nur nicht da, wo die dunkeln Stellen der Figuren hinfallen, das Doppelbild herstellen.

Scheiben von Bergkrystall von 1 ½ bis 2 Linien Dicke, unter dem Glaswürfel gehalten, brachten keine farbige Figur durch Brechung hervor.

51. Ein ganz klarer Kalkspath-Rhomboëder von 1 Zoll Höhe und 4 Quadratzoll Grundfläche wurde unter den Glaswürfel horizontal gelegt, und das volle durch beide Körper vertikal herabfallende Licht *b c* mit einem weifsen Papier unter demselben aufgefangen. Hier erschien nun deutlich eine farbige Figur, und zwar Fig. 9. wenn der Hauptschnitt des Kalkspathes sich in der Einfallsebene befand, oder in einer Ebene, die diese in 90° durchschnitt. Lag aber der Hauptschnitt in 45° mit der Einfallsebene, so war auf dem unterliegenden Papier eine in der Mitte ganz helle und nur in den Ecken etwas farbige Figur zu sehen. Das Rhomboëder für sich bildete keine Figur, eben so wenig der Würfel für sich allein. — Darüber dafs hier nicht die 8te Fig. mit dem dunkeln Kreuz in der Mitte, sondern die entgegengesetzte 9te Fig. erschien, giebt folgender Versuch nähere Aufklärung.

52. Ich liefs bei einer Oeffnung von 1 ½ Zoll im Laden das von *G G* reflectirte Licht, auf eine Säule von 15 Gläsern fallen, welche sich an der Stelle des Spiegels *H H* befand, und eben dieselbe Neigung gegen den Horizont hatte, als dieses in den vorhergehenden Versuchen. War diese Säule so gestellt, dafs sie in Osten und Westen kein reflectirtes Bild gab und wurde der Glaswürfel, in der §. 8. beschriebenen Richtung, zwischen der Säule und *G G*

gehalten, so erschien auf einem der reflectirenden Fläche gegenüber gestellten Schirm die Figur mit dem schwarzen Kreuz in der Mitte, Fig. 8.; auf dem unter der Säule befindlichen und das gebrochene Licht auffangenden Schirm aber hatte sich die Figur mit dem hellen Kreuz in der Mitte, Fig. 9. gebildet.

Wurde die erste Fläche der Säule gegen Süden oder Norden gerichtet, so entstand durch Spiegelung die 9te Fig. mit dem hellen Kreuz und durch Brechung die 8te Fig. mit dem schwarzen Kreuz in der Mitte.

Diese Erfahrungen beweisen, dafs ein horizontal liegendes Kalkspath-Rhomboëder in dem Strahle *b c*, wenn sein Hauptschnitt sich in der Einfallsebene befindet, oder in einer Ebene, welche diese in 90° durchschneidet, sich gegen den über ihm stehenden Glaskörper verhält, wie eine Glassäule, welche gegen den Horizont unter 54° geneigt ist, und für sich keine Spiegelung in diesem Strahle hervorbringt. Beide erzeugen durch Brechung dieselbe farbige Figur.

55. Noch will ich einige kürzlich gemachte Beobachtungen hier anführen.

In dem ersten schwarzen Spiegel *G G* bemerkte ich gleichfalls eine farbige Figur, wenn der ganze Glaswürfel von *b c* beleuchtet war. Diese war jedoch verschieden von den Taf. II. abgebildeten. Sie hatte in der Mitte ein zusammengedrängtes helles Kreuz, dann zwei farbige Bogen und noch einen Farbenring wie in Fig. 9. in jeder der vier Ecken. Diese Figur entsteht blos durch Zurückspiegelung von dem Glaswürfel gegen *G G*, welches daraus erhellt, dafs diese Figur unverändert bleibt, welche Richtung auch *H H* habe, ja sie bleibt sichtbar,

wenn auch *H H* gänzlich entfernt wird, und verändert sich einzig bei jeder halben viertel Umdrehung des Glaswürfels um *b c* wie um eine Achse, wo sie in der Mitte ganz hell wird.

54. Statt *G G* wurde eine Säule von 15 Gläsern im Gestell befestigt, und der unter ihr im vollem Lichte *b c* stehende Glaswürfel durch die Säule betrachtet, (ohne dafs unter jenem der schwarze Spiegel *H H* stand); so erschien wieder die vorige Figur, sie hatte aber noch in der Mitte ein schmales schwarzes Kreuz; kurz diese farbige Figur war als eine Zusammensetzung von Fig. 8 und Fig. 9. anzusehen.

Fortgesetzte Untersuchungen werden über diese merkwürdigen Erscheinungen, so wie über mehrere andere hier erwähnte und noch unvollkommen gekannte, weitere Aufschlüsse geben.

Resultate der Versuche über das Ammoniakgas,

von

THENARD.

(Uebers. aus den Annales de Chimie, Januar 1815. S. 61.)

Wenn man eine Porzellanröhre in einem Refer-rirofen glühend macht und Ammoniakgas nach ıd nach durchstreichen läſst, so zersetzt es sich dar-kaum merklich. Damit dieser Versuch vollständig linge, ist es nothwendig, daſs die Röhre undurch-inglich für die äussern Gasarten, und daher innen ɔhl glasurt, oder aussen gut lutirt sey; auch sehr in, ohne z. B. Bruchstücke der ihr angepaſsten ropfe zu enthalten.

2. Wenn man das Ammoniakgas, statt es al-n zu erhitzen, auch der Einwirkung folgender nf Metalle; Eisen, Kupfer, Gold, Silber, oder atina aussetzt, so zersetzet sich das Gas und bil-t sich um in Wasserstoffgas und Stickgas. Die Zer-zung ist um so schneller, je stärker die Hitze. ber nicht alle Metalle wirken hier gleichartig; das sen wirkt in viel höherem Grade, als das Kupfer; ıd dieses in viel höherem, als Silber, Gold und Pla-

tina. Auch bedarf man nur weniger vom Eisen als von den andern Metallen, und weniger Hitze bei jenem als bei diesen, um das Ammoniak zu zerlegen. Zehn Grammen Eisendraht können einen sehr schnellen Strom Ammoniakgas, der während 8—10 Stunden oder noch länger unterhalten wird, bis auf einige Hundertel zersetzen, bei einer nicht viel höhern Hitze als kirschrothe Gluth. Eine dreifache Menge Platinadraht würde kaum nahe dieselbe Wirkung hervorbringen, selbst bei höherer Temperatur.

3. Keines dieser Metalle nimmt bei Zerlegung des Ammoniakgases am Gewichte zu; keines aber auch ab, wenn sie rein sind. In der That man setzte 24 Stunden lang 25 Grammen Eisendraht der Wirkung eines Stroms von trockenem Ammoniakgas aus: das Gas wurde gänzlich zersetzt, vom Anfange bis zum Ende des Versuches. Hierauf wurde der Eisendraht herausgenommen und gewogen; sein Gewicht war 25,05 Grammen. Derselbe Versuch wurde mit Kupfer gemacht, und man erhielt dieselben Resultate. Platina dagegen verlor am Gewichte; aber diefs rührte davon her, weil sie nicht völlig rein war, denn als man sehr reine nahm, so erfolgte kein Gewichtsverlust; übrigens wurde von ihr bald nur die Hälfte des Gases zersetzt, bald nur das Viertel, je nachdem der Strom mehr oder minder rasch war, und die Temperatur mehr oder minder hoch. Obgleich diese Metalle weder Zunahme noch Abnahme des Gewichtes zeigen, bei Zersetzung sehr grofser Menge Ammoniaks, so verändern doch mehrere ihre physischen Eigenschaften. Das Eisen wird brüchig, wie *Berthollet* der Sohn zuerst wahrgenommen hat; das Kupfer wird es in so hohem Grade, so fern

man es nicht bis zum Flufs ernitzt, dafs es fast unmöglich ist, es zu berühren, ohne dafs es zerbreche; es verändert zu gleicher Zeit seine Farbe, und geht vom Rothen ins Gelbe, und bisweilen ins Weifsliche über. Diese Veränderungen rühren von einer eigenthümlichen Anordnung der Grundtheilchen her.

4. Die Gasarten, welche aus der Zersetzung des Ammoniakgases durch die angeführten Metalle entstehen, sind immer Wasserstoff und Stickstoff im Verhältnisse 3 zu 1; wenigstens ist dieses die Angabe der Zerlegung im Eudiometer.

5. Bei dieser Zersetzung bildet sich keine neue Verbindung, weder feste noch flüssige.

Es folgt also aus dem Angeführten, dafs Eisen, Kupfer u. s. w. die Zersetzung des Ammoniaks bei einer hohen Temperatur bewirken, ohne diesem Gas einen wägbaren Stoff zu entziehen, oder mitzutheilen. Demnach wird man annehmen können, dafs diese Metalle bei Zersetzung des Ammoniaks blos als Wärmeleiter wirken, und indem sie die innere Temperatur der Röhre sehr erhöhen. Diefs um so mehr, weil die Zersetzung des Gases weniger schwer erfolgt in einer mit Porzellanstücken angefüllten, als in einer leeren Röhre. Immer aber bleibt noch zu erklären wie es zugeht, dafs 10 Grammen Eisendraht einen schnellen Strom Ammoniakgases bei kirschrother Gluth gänzlich zersetzen, während eine vierfache Menge Platinadraht höchstens die Hälfte desselben zerlegt, selbst bei einer höheren Temperatur.

Nachschreiben des Herausgebers.

Die so eben angeführten interessanten Versuche scheinen ganz dazu gemacht, um die Auffassung der Electrochemie vom Standpunkte der Krystallelectricität aus zu bestätigen. Der berühmte französische Chemiker bemerkt schon selbst, daſs die von ihm gegebene Erklärung nicht ausreiche, um die Erscheinung in allen ihren Verhältnissen aufzufassen. Sehr richtig aber hebt er heraus, daſs diese Zersetzung des Ammoniakgases, bei welcher keine neue, weder feste noch flüssige, Verbindung eintritt, nothwendig von der Wirkung eines imponderablen Stoffes abhängen müsse.

Betrachten wir die Metalle, welche diese Zersetzung des Ammoniaks bewirken, so sehen wir sogleich, daſs sie in der electrischen Spannungsreihe stehen. Indeſs, wird man einwenden, findet ja hier kein Contact der heterogenen Metalle Statt, sondern jedes wirkte einzeln für sich. Aber zeigt nicht schon eine einzige homogene Zinkplatte, wenn sie mit feuchten reagirenden Papieren belegt wird, negative und positive Pole? Derselbe Versuch läſst sich ausdehnen auch auf andere Metalle; und wenn die edleren, Gold und Platina, diese Polarität ihrer einzelnen Theile nicht in so hohem Grade zeigen, daſs chemische Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen könnte, so läſst sich diese Polarität doch auf einem andern Wege nachweisen, nämlich durch galvanische Reizversuche, wie ich jüngst in einer der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin mitgetheilten Abhandlung glaube dargethan zu haben. In höherer Temperatur wird jedoch diese

olarität der einzelnen scheinbar ganz gleichartigen örpertheile, selbst bei jenen edlen Metallen, bis zu em Grade gesteigert, dafs auch chemische Zersezung dadurch bewirkt werden kann, wie aus den ersuchen von Thenard auf eine so augenscheinliche rt hervorgeht Leicht erklärlich ist aus diesem esichtspunkt auch die neue Anordnung der Grundrystalle, welche, durch diese gesteigerte Polarität erselben, bei einigen Metallen, wie vorhin erwähnt urde, eintritt.

Dafs auch Bruchstücke von Porzellan in die öhre gelegt jene Zersetzung begünstigen und also in öherer Temperatur, wo alle Körper zu electrischen eitern werden, nur in viel schwächerem Grade, als ne Metalle wirken, scheint der Natur ganz gemäfs nd spricht für das, was ich B. 5. S 49 u. f. nachnweisen suchte, dafs Krystallelectricität in höherem der minderem Grade bei allen Körpern eintreten önne. Indefs sollte diese Erscheinung eigentlich och in Verbindung mit mehreren aufgefafst werden. um Beispiele, dafs Bruchstücke von Porzellan, Glas s. w. die man in Wasser wirft bei der Erwärmung ie Umbildung desselben zu Dampf befördern, ist so ekannt, dafs man selbst in den Haushaltungen Köhinnen von diesem Mittel Gebrauch machen sieht, m Wasser schnell zum Sieden zu bringen *). Auch

*) Zur Bestätigung dieser Thatsache kann ich mich selbst auf einen berühmten französischen Chemiker berufen. *Gay-Lussac* sagt in seiner Abhandlung *über Zerfliefslichkeit der Körper* (Annal. de Chimie, Mai 1812. S. 174): „den Siedepunkt salziger und saurer Flüssigkeiten bestimmend, beobachtete ich eine sehr sonderbare Erscheinung, die be-

wird man bei langsamer Gasentbindung besonders in einer etwas zähen Flüssigkeit (wenn z. B. Zuckersyrup mit Salpetersäure entfärbt wird) sehr deutlich wahrnehmen, daſs die Gasblasen an den kleinen Hervorragungen im Gefäſse aufsteigen. Man könnte hiebei (diese Erscheinung allein betrachtet) an den strahlenden Wärmestoff denken, dessen Fortleitung, wie vergleichende Beobachtungen über Erkältung rauher und glatter Flächen darthun, allerdings durch Spitzen, sey es auch blos in so fern diese die Oberfläche vermehren, begünstiget wird. Jedoch *Oersted*, der in Gehlens Journ. der Ch. u. Phys. Bd. 1. S. 277. ähnliche hieher gehörige Erscheinungen (wo keineswegs von Erwärmung die Rede ist, sondern auch Eiskrystalle die Rolle jener Spitzen zu spielen vermögen) aufführt, hat schon gezeigt, wie wenig man bei Erklärung derselben mit unsern Wärmetheorien ausreiche. Wenn Oersted mit Recht aus den dort angeführten Thatsachen folgert, daſs keine Gasentbindung ohne Berührung mit einem festen Körper erfolgen kann: so darf ich, gleichfalls auf Thatsachen gestützt, noch hinzufügen, daſs auch keine Krystallisation ohne dieselbe Bedingung stattfinden

---

kannt zu werden verdient. Sie besteht darin, daſs Wasser oder eine andere Flüssigkeit in einem Glasgefäſse später kocht, als in einem Metallgefäſse, es sey denn, daſs man in ersteres Feilspäne von Eisen, Kupfer, oder einem andern Metalle, Kohlenpulver, oder zerbrochenes Glas bringe. Der Unterschied der Temperatur steigt bei Wasser auf 1,5 Grad und bisweilen noch höher." Gay-Lussac macht mit Recht auf die Wichtigkeit dieser Erfahrung bei Verfertigung der Thermometer aufmerksam.

önne. Man sieht nun wohl, dafs sich hiebei ein rofses Feld der Betrachtung eröffnet, in welches uszuschweifen hier zu weit führen würde.

Lieber will ich mir eine andere Abschweifung rlauben. Vorausgesetzt (wofür so viele Thatsachen nd auch die angeführten Versuche von Thenard prechen) dafs eine auf Krystallelectricität sich gründende Polarität der einzelnen Theile auch scheinbar omogener Körper anzunehmen ist, wenn wir nicht ie wichtigsten Erscheinungen unerklärt lassen wollen; was folgt daraus hinsichtlich eines Grundgeetzes, das man längst an die Spitze der ganzen Phyik und in neuerer Zeit auch der Chemie stellte? ch meyne die sogenannte allgemeine Körperanzieung. Wird man z. B. annehmen wollen, dafs dieenigen Stellen einer polirten Zinkplatte, welche, bei Belegung mit reagirenden Papieren, als positiv elecrisch auftreten, auch die positiv electrischen Stellen iner andern Zinkplatte anziehen, mit der man sie n Contact bringt? Eine solche Annahme würde den uns bekannten Naturgesetzen gänzlich widertreiten. Zwei polirte Metallplatten (denn ich will mich der Kürze wegen auf dieses einzige Beispiel eschränken) würden sich vielmehr abstofsen müsen, statt sich festzuhalten, bei der Berührung, wenn lle electrischen Pole in beiden ganz auf dieselbe Art geordnet, und alle von gleicher Stärke wären, nd wenn dann jeder positive Pol einem positiven, der negative einem negativen gegenüber zu stehen ame. Man sieht indefs, da die entgegengesetzten ole in jedem Metalle sich sehr nahe liegen, dafs die iseste Verrückung hinreicht, um die positiven Pole uf die negativen zu bringen, und dadurch gegen-

seitige Anziehung zu veranlassen. Nehmen wir noch dazu, daſs ein stärkerer Pol leicht einen schwächeren bei der Berührung umkehren kann, so leuchtet es noch mehr ein, daſs, da unendlich viele Unregelmäſsigkeiten, aber nur die einzige Regelmäſsigkeit der vollkommen gleichmäſsigen Vertheilung ganz gleichartiger und gleich starker Pole auf zwei Metallen denkbar ist, der Fall, daſs die beiden Metallplatten sich gegenseitig anziehen, als der unendlich wahrscheinlichere erscheint, d. h. als der, welcher in der Wirklichkeit immer eintreten wird. So erklärte Lichtenberg es sehr gut, warum alle nicht durch Kunst gebildete Wege in der Natur krumme Linien darstellen aus dem einfachen Grunde, daſs unendlich viele krumme Linien möglich sind, aber nur eine einzige gerade, folglich die Entstehung einer krummen Linie jedesmal unendlich wahrscheinlicher ist. Ich meyne aber, daſs man, nach dem Vorhergesagten, jenes Gesetz der allgemeinen Körperanziehung, von dem hier die Rede ist, nicht mit gröſserem Recht angenommen hat, als mit welchem man ein Gesetz der krummen Linie unterschieben könnte der Natur.

Aber, wird man mir einwenden, hat sich das Gesetz der allgemeinen Körperanziehung nicht durch astronomische Gründe bewährt? Ich antwortete darauf, daſs schon *Newton* sich genöthiget fand, für diejenige Anziehung, welche die in Berührung gebrachten Körper zeigen, ein anderes Gesetz als bei den Himmelskörpern anzunehmen. Wenn diese, gleich Magneten, sich nach Quadraten der Entfernungen anziehen, so glaubte *Newton* daſs jene Anziehung, von welcher wir hier sprechen, sich noth-

wendig auf eine höhere Potenz der Entfernung beziehen müsse und *Mollweide* zeigt ganz neuerdings in *Zachs* monatlicher Correspondenz, daſs ihr Gesetz durch den Cubus der Entfernung bestimmbar sey und es unter dieser Voraussetzung erst denkbar werde, wie die Anziehung zweier Körper im Contact ein Unendliches seyn könne, vergleichungsweise mit derjenigen für uns ganz unwahrnehmbaren, die in einiger Entfernung stattfindet. Bei obiger Ansicht der Sache leuchtet es von selbst ein, daſs die krystallinischen Pole zweier Körper sich blos dann anziehen können, wenn sie sich näher gekommen sind, als in jedem einzelnen Körper der Abstand der benachbarten Pole beträgt, die wechselseitig anziehend und bindend auf einander einwirken, d. h. erst, oder fast erst, bei der Berührung *).

Was aber die Himmelskörper anlangt, so darf uns die Achtung vor Newtons Gravitations-Theorie, deren hohen mathematischen Werth kein Sachkundiger läugnet, nicht abhalten, Einwendung gegen die Annahme zu machen, daſs alle Theile jener Himmelskörper sich indifferent anziehen. *Olbers* hat die Hypothese aufgestellt, daſs die Theile des Kometenschweifes, von welcher Art sie seyn mögen, sowohl von dem Kometen, als von der Sonne abgesto-

*) Ich will vorläufig bemerken, daſs ich durch mehrere Thatsachen Anleitung erhalte, die Metallverbindungen durch Löthung, Amalgamirung, Zusammenschmelzung, als electrische (galvanische) Prozesse zu betrachten. Auch werde ich aus oben angegebenem Gesichtspunkt über die Gesetze der Reibung einiges zu sagen haben.

ſsen werden, und daſs diese doppelte Kraft die Gestalt des Schweifes bestimme; auch zeigte *Brandes* so eben in *Zachs* monatlicher Correspondenz durch eine interessante Berechnung, daſs allerdings die Form des Schweifes sich unter dieser Voraussetzung auf eine der Erfahrung gemäſse Art construiren lasse. Folgt aber nicht aus den uns bekannten Naturgesetzen nothwendig, daſs diejenigen Theile des Kometen, welche gleichartig der Sonne auf den Kometenschweif abstoſsend wirken, gegen die Sonne selbst eine abstoſsende Kraft äuſsern müssen? Ich bitte den Leser, diese Bruchstücke von Bemerkungen im Zusammenhange mit ähnlichen im 1. Hefte dieses Bandes S. 92. zu betrachten.

Ueber ein neues Verfahren, das Platin zum Verarbeiten geschickt zu machen.

(Aus einem Schreiben des Hrn. Akademikers *Gehlen* an den Herausgeber.)

— Der geschickte Arkanist an der k. k. Porcellanfabrick zu Wien, Herr *Leithner*, (der schon vor *Thenard* — im Jahre 1795 — ein vorzüglich schönes Blau aus Kobalt erfunden hat, das sich vor dem von *Thenard* angegebenen dadurch auszeichnet, daſs es, wie in der Oelmalerei, so auch in der Schmelzmalerei anwendbar ist, zu welcher letzten *Thenard's* Blau, da es schwarz wird, nicht taugt,) ist durch die Anwendung des Platins zur Verzierung des Porzellans auch auf ein artiges sehr einfaches Verfahren geleitet worden, allerlei Sachen aus Platin zu verfertigen, worüber er mir folgendes mitzutheilen die Güte hatte.

Um die Verplatinung auf Porzellan zu erhalten, wird das Platin in der feinsten Pulvergestalt durch Terpentinöl in mehreren Lagen mit der Vorsicht aufgetragen, daſs man jede Lage vor dem Auftragen einer frischen vorher trocken werden läſst. Das

Platin kann dann, nach dem Einbrennen in einer Hitze von 14—18° Wedgw. polirt werden, ohne dafs die Lagen sich abblättern. Hr. *Leithner* kam hiervon auf den Gedanken, dafs sich auf ähnliche Weifse Gefäfse u. s. w. von Platin verfertigen lassen mögten, wenn statt des Porzellans ein verbrennlicher Körper den Platinaüberzug erhielte, welcher letzte dann nach dem Verbrennen des ersten in der anfänglichen Gestalt zurückbleiben würde und weiter ausgearbeitet werden könnte.

Den ersten Versuch machte Hr. *L.* so, dafs er auf ein etwas starkes Schreibpapier einen Platin-Streifen setzte, und den Ueberzug so oft wiederholte, bis derselbe die Dicke des Papiers hatte. Nach dem Brennen im Gutofenfeuer (155° W.) auf einem unglasirten Porzellanscherben blieb ein etwas gekrümmtes Platinplättchen zurück, das sich sehr gut hämmern, strecken und selbst zu Lahn plätten liefs, wovon Hr. *L.* mir eine Probe zu senden die Güte gehabt hat.

Durch den guten Erfolg aufgemuntert versuchte derselbe hierauf ein paar Ringe zu verfertigen, indem er das Platin auf erwähnte Art um Cylinder von Papier auftragen liefs: der eine davon gelang vollkommen, wurde von einem Goldarbeiter gehämmert, gedreht und mit dem Polirstahl geglättet, welches Alles er sehr gut aushielt und ein sehr schönes Ansehen bekam. Der andere war, weil der Papiercylinder sich bei der ersten Einwirkung des Feuers gekrümmt hatte, an einer Stelle inzwei gegangen, die sich aber sehr gut löthen liefs.

Späterhin versuchte Hr. *L.* auch, da ihm das wiederholte Auftragen des Platins mit dem Pinsel zu

langweilig vorkam, das mit Terpentinöl angeriebene Platinpulver in Formen von Papier oder Wachs zu kleinen Plättchen auszugiefsen, und die Form sodann auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier zu setzen, welches das überflüssige Terpentinöl einsog, worauf die eingegossene Masse sehr zusammensank. Auch diese Plättchen liefsen sich nicht nur hämmern und strecken, sondern auch, wie der k. k. Landesmünz-Probirer *Franz Freih. v. Leithner* versuchte, ausprägen.

Beobachtungen zeigten Hr. *Leithner*, dafs das Platin zu diesem Behuf ganz rein seyn müsse; als ein nicht vollkommen gereinigtes angewandt wurde, waren die erhaltenen Platten theils spröde, theils blätterten sie sich unter dem Hammer. Er ist der Meinung, dafs das Zusammenreiben des Platins mit Terpentinöl nicht nöthig seyn, sondern dafs es hinreichend seyn werde, das gereinigte und höchst fein zertheilte Platin in einem blos verglüheten Porzellangefäfse mit ringförmigem Boden einem heftigen Feuer auszusetzen, da dann in diesem das Platin, wie das Porzellan schwinden, zusammenschweifsen und schmiedbar werden würde: eine Meinung, welche durch die von mir (N. allg. Journ. der Chemie Bd. 5. S. 455 Anm) mitgetheilte Erfahrung vollkommen bestätigt wird.

Ich glaube, dafs das erstangeführte Verfahren des Hrn. *Leithner's* völlig zureichend und ausführbar ist, um sich die einfachen chemischen Geräthschaften aus Platin, wie Schmelztiegel, Abdampfschalen, Spatel, Röhren, kleine Retorten zu verfertigen; und mit einem gröfsern Haarpinsel und bei nicht zu starker Verdünnung mit Oel, wird es auch geschwind genug

gehen. Die *Formen* würde ich aus dichter harter *Kohle* drehen lassen, da diese verglüht, ohne sich zu werfen u. s. w.; auch könnte man dazu hohle Formen von Kalkstein oder Marmor drehen lassen, da sich dann nach dem Brennen der Kalk durch das Löschen mit Wasser und durch Säure fortbringen liefse Hrn. *Leithner's* Verfahren empfiehlt sich eben nur durch seine Eigenthümlichkeit, welche jedem Chemiker, der reines Platin hat, verstattet, sich einen Tiegel u. s. w. zu verfertigen. Hat das Gefäfs durch jenes Verfahren schon die bestimmte Form, so wird es nachher jedem geschickten Goldschmiede leicht seyn, es durch vorsichtiges Schlagen und Glätten in vollkommenen Stand herzustellen. Dergleichen Geräthe aber aus gröfseren derben Massen Platins zu verfertigen, mögte doch schon mehr Geübtheit in Behandlung des Platins, und Bekanntschaft mit den Eigenthümlichkeiten desselben in dieser Hinsicht, voraussetzten. — Für diejenigen, die es etwa nicht schon wissen, bemerke ich, dafs man zum Anreiben des Platinpulvers zuerst ganz *wenig* dickliches Oel nehmen mufs, (wie es beim Rectificiren des Terpentinöls zurückbleibt,) und dann so viel rectificirtes Oel, wie eben nöthig ist. Mit letztem allein würde das Aufstreichen nicht gut von Statten gehen; zu viel von erstem würde verursachen, dafs der Ueberzug im Feuer sich aufblähte und blasig würde. Bei den Tiegeln und Schalen müfste man oben am Rande einen Wulst von der Dicke einer starken Stricknadel aufstreichen, da dieses die Dauerhaftigkeit des Gefäfses ganz ungemein befördert; bei den Tiegeln besonders mufs man den Anstrich auch so

ıftragen, dafs er von dem Wulste an nach dem oden des Tiegels zunehmend etwas dicker wird.

Es läfst sich denken, dafs *Moussin-Pouschkin's* erfahren, das Platin durch Vermittelung von Queck-lber schmiedbar zu machen, (S. das angef. Journal . 455) eigenthümliche Vortheile haben mögte, indem ıs Quecksilber die Platintheilchen auflöst und so ne innigere Berührung derselben unter einander :.stattet. Um diesen Vortheil mit den Vorzügen :s *Leithner*'schen Verfahrens zu verbinden, würde h das zum Auftragen mit Terpentinöl bestimmte atinpulver mit $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ seines Gewichts rothen uecksilberoxydes zusammenreiben, das, durch die itze reducirt, sich anfangs mit dem Platin amalga-iren und so den Vortheil des *Moussin-Pouschkin'* hen Verfahrens zu Wege bringen würde.

Das Platin zu diesem Zweck erhält man am be-:n aus dem salzsauren Ammonium-Platin, das er von ganz rein gelber Farbe seyn und auch rch das Bestehen der sonst bekannten Prüfung ne Reinheit bewährt haben mufs. Hr. *Leithner* rsetzt dasselbe durch sehr gelindes Glühen in einer uffel, so dafs das salzsaure Ammonium u. s. w. r eben zu verdampfen im Stande ist. Wäre die tze zu stark, so würde das Platin zu sehr zusam-:nsintern und entweder nicht pulverartig seyn, er beim Reiben sich fletschen.

Beim Glühen in einem gewöhnlichen Windofen derfährt das letzte doch bisweilen. Ich hatte mir, ich noch von Hrn. *Leithner's* Benutzungsart ches Platinpulvers Nachricht erhalten, eine Menge von dargestellt, Behufs von Versuchen über die lerei mit Metallen auf Porzellan. Dieses Auf-

tragen auf Porzellan ist, beiläufig gesagt, ein einfaches und nicht sehr kostbares Mittel, um die Eigenschaften der *Legirungen*, sowohl der edlen Metalle unter sich als verschiedener andern mit diesen, in Hinsicht auf Farbe, Glanz, Verhalten an der Luft und in der Hitze kennen zu lernen. Ich habe Mittel gefunden, die edlen Metalle mit den unedlen zu legiren und dabei doch den zum Malen nöthigen feinzertheilten Zustand zu erhalten, und ich werde Ihnen meine Beobachtungen in der Folge für Ihr Journal mittheilen. Um jenes Zusammensintern des Platins zu vermeiden, dachte ich mir ein sehr einfaches Mittel aus, das sich mir schon mehrmals bewährt hat. Ich reibe nämlich das salzsaure Ammonium-Platin mit doppelt so viel reinem troknen feingepülverten Kochsalz zusammen, schütte das Gemenge in einen kleinen Kolben oder Medicinglas, stelle dieses in einem Tiegel auf Sand und gebe nun langsam aber anhaltend dunkle Rothglühehitze, bis kein Dampf mehr entweicht. Durch Auswaschen mit Wasser erhält man dann das Platin unmittelbar als das feinste Pulver. Je nachdem man schwächer oder etwas stärker erhitzte, ist das Pulver lockerer oder dichter; zum hier besprochenen Zweck würde das letzte vorzuziehen seyn. Man hat nur in Acht zu nehmen, das Feuer so zu regieren, dafs das Kochsalz nicht zum Flufs, oder zu starkem Zusammensintern komme; wozu denn doch schon eine beträchtliche Hitze gehört, die sich leicht vermeiden läfst. Hr. *Leithner* hat die Gefälligkeit gehabt, etwas von meinem Platin auf Porzellan zu versuchen und es sehr schön gefunden. Durch ähnliches Verfahren läfst sich auch das Silber aus dem salz- und schwe-

felsauren Silber als das feinste Pulver darstellen, wovon in der Folge mehr.

Die Chemiker können sich Hrn. *Leithner* um so mehr verbunden erachten, als manche sich jetzt, und zwar um mäfsigen Preis, einen Tiegel u. s. w. von Platin werden verschaffen können, denen die Gelegenheit nicht so offen ist, sich dergleichen, um zu viel theuerem Preise, von *Janety* in Paris kommen zu lassen. Zudem mufs ich nach mehreren Erfahrungen bemerken, dafs Hr. *Janety* in der Kunst, das Platin zu bearbeiten, eben nicht vorgeschritten zu seyn scheint, oder wenigstens, dafs der Erfolg in der Ausübung sich nicht immer gleich bleibt. Ich fand hier im physikalischen Kabinet einen Platintiegel vor, der sich seit fünf Jahren unverwüstlich gehalten hat, obwohl er fortwährend und stark gebraucht wurde, und nicht einmal einen umgebogenen Rand hat. Andere, die ich seitdem von ihm erhalten, sind bei weitem nicht so gut gewesen, und einer davon, der gegen die Bestellung ohne Umbiegung des Randes verfertigt war, bekam nach wenigen Monaten an mehren Stellen des Randes Risse, die sich zuletzt auf ½ Zoll hineinerstreckten.

Dafs *Janety*'s Platin noch nicht ganz rein sey, ergiebt sich aus seinem spec. Gewicht. Ich habe ein Stück zu einem viereckigen Zain geschmiedetes reines Platin von *Wollaston* nahe 2 ¼ Unze an Gewicht. Dieses zeigte mir ein spec. Gewicht von 21,04; ein parallelepipedisches Stück *Janety*'schen Platins dagegen, von mehr als vier Unzen, hatte nur das von 20,01. Ich will zugeben, dafs dieses zum Theil von der verschiedenen Bearbeitung beim Schmieden herrühre: aber ich habe noch einen *chemischen* Beweis

von der nicht völligen Reinheit des letzten. Ich löste vor einiger Zeit einige Unzen von *Janety*'s Platin auf und fällete es mit Salmiak. Die überstehende Flüssigkeit mit dem Waschwasser gab mir durch Verdunsten und Krystallisiren ein *braunrothes* Salz, wie Ihnen beikommende Probe zeigt. Die Mutterlauge von diesem habe ich noch nicht untersucht.

Ein noch gröſserer Unterschied, als in der Reinheit, ist zwischen den Preisen des Platins von *Wollaston* und *Janety*. Das von Erstem kostete die Unze zwölf Schilling; der letzte läſst sich für die Unze 56 Franken zahlen, und nimmt altes Platin nur zu 15 Franken wieder an. Der Unterschied ist ein wenig stark. Man konnte rohe Platina in Paris zu höchstens 12 Franken die Unze bekommen. Man gewinnt also genug an der Selbstbearbeitung und hat dann noch die neuen Metalle. Jenes oben erwähnte *Janety*'sche Platin würde ich auch nicht haben, wäre nicht durch eine höchst widerwärtige *Verbesserung* des gegebenen Auftrages jenes gereinigte Platin statt roher Platina angekauft worden.

Versuche
über die
Mischung des Isländischen Mooses
und
seine Anwendung als Nahrungsmittel;

vom
Prof. J. BERZELIUS.

Aus dem Schwedischen *) übersetzt von *A. F. Gehlen.*

Diese merkwürdige Moosart hat ihren Namen davon, daſs wir zuerst von Island aus veranlaſst wurden, ihre Anwendung als Nahrungsmittel zu versuchen. Sie ist lange als eines unserer besten stärkenden und zugleich nährenden Heilmittel bekannt. Die Heilkunst wendet sie täglich mit dem ausgezeichnetsten Erfolge in solchen chronischen Krankheiten an, wo der tägliche Verlust des Körpers unnatürlich vermehrt, und der Magen so schwach und reitzbar ist, daſs gewöhnliche Nahrungsmittel jenen Verlust nicht ersetzen können; und der Fälle sind nicht wenige, daſs der Gebrauch dieses Mittels nicht nur die Kräfte erhielt, sondern auch körperliche Zunahme bewirkte.

*) Economiska Annaler, utgifna af kongl. Vetenskaps-Akademien, Bandet 8. November 1808. S. 53—94.

Diese allgemein bekannten Beispiele, zusammengehalten mit dem Umstande, dafs dieses Moos in Island gesammelt wird und ein Hauptnahrungsmittel der Einwohner ausmacht, hat gröfsere Aufmerksamkeit auf dasselbe erregt, und mehrere Versuche veranlafst, es auch bei uns einzuführen. Unser in so vieler Hinsicht achtungswerthe Landsmann, *Urban Hjerne* fing bereits es zu benutzen an. Da es aber in seinem natürlichen Zustande einen bittern Stoff enthält, der den nahrhaften durch seine Beimischung unschmackhaft macht, so ist dieses wahrscheinlich der Grund, dafs *Hjerne*'s Empfehlung dieses Mooses in Vergessenheit gerieth, und es bis jetzt bei uns nur als Arzeneimittel angewandt wurde.

Unter den verschiedenen Versuchen, die seitdem damit angestellt wurden, verdienen die des Spanischen Chemikers *Proust* *) vorzügliche Aufmerksamkeit. Er hatte gefunden, dafs dieses Moos auch in Spanien ziemlich häufig vorkomme, und da im Anfange des laufenden Jahrhunderts in einigen Provinzen Spaniens eine grofse Hungersnoth herrschte und sich in Folge derselben unter dem Volke verheerende Krankheiten verbreiteten, so stellte er mit demselben Versuche an und empfahl es als ein dienliches und heilsames Nahrungsmittel.

Nachgehend hat unter uns der Leibmedicus *J. P. Westring* **) *Proust's* Versuche wiederholt, und

*) Journal de Physique Acut 1806. Uebersetzt in *Gehlen's* Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie. Bd. 6. S. 502 fg. *B.*

**) J. P. Westring's Svenska Lafvarnas Förg. historia, 1. Bd. 6. Häft. *B.*

dem Anschein nach ist es ihm besser als diesem gelungen, dem Moose den unbehaglichen bittern Geschmack zu benehmen.

Der Haupt-Inhalt von *Proust's* Abhandlung ist folgender: Durch dreistündiges Einweichen des zerkleinerten Mooses in kaltem Wasser giebt es an dieses den bittern Stoff ab und verliert 0,03 am Gewicht. Warmes Wasser ziehet denselben noch schneller aus, zugleich aber auch ungefähr 0,03 von dem nährenden Bestandtheile, welcher Verlust indessen durch die geschwindere Beendigung des Prozesses ersetzt wird *). Durch viertelstündiges Kochen erhält man das Moos so weich, wie es nur zu werden vermag, und seine auflöslichen Bestandtheile werden vom Wasser ausgezogen; auf diese Weise giebt 1 Pfund Moos drei Pfund einer gemüseähnlichen Substanz, die zum Speisen zugerichtet werden kann. Der häutige unauflösliche Theil des Mooses ist durch das Sieden so erweicht, daſs er im Munde fast zergeht und sich wie zarte Knorpel von jungen Thieren essen läſst. Das gesottene Moos läſst sich trocknen und so aufbewahren, und man darf es dann nur mit heiſsem Wasser anbrühen, um es zum Genuſs zuzurichten. Hierzu läſst sich sowohl süſses als salziges Wasser anwenden, und das so zubereitete Moos kann daher auf weiten Seereisen ein immer frisches Gemüse abgeben, dessen man in solchem Fall oft entbehren muſs, und das doch, besonders wenn sich skorbutische Krankheiten einstellen, von so ausgezeichnetem Nutzen ist. *Proust* versuchte

*) Im Folgenden wird sich zeigen, daſs *Proust* hier in Irrthum gefallen ist. B.

übrigens, das Moos auf mannigfaltige Art zuzubereiten und erhielt mehrere ganz angenehme Gerichte.

Durch die chemische Zersetzung fand er in dem Moose 0,03 bittern, in kaltem Wasser auflöslichen, Stoff, 0,33 in siedendem Wasser auflöslichen gummiähnlichen Stoff, der die auszeichnende Eigenschaft hat, dafs er beim Erkalten zu einer Gallerte gerinnt und vom Gerbestoff gleich der Leimauflösung gefället wird; endlich 0,64 unauflösliche fleischige Substanz.

Westring hat, aufser den Versuchen zur Benutzung des Farbestoffs im Moose, auch eine Zerlegung desselben mitgetheilt, nach welcher es aus *Gallerte, Gummi, Bitterstoff, Harz, Eiweifsstoff* und *Farbestoff* bestehen soll, von welchen Bestandtheilen jedoch einige gar nicht darin vorhanden sind. Ausserdem hat *Westring* den bisherigen Beobachtungen eine sehr wichtige hinzugefügt, welche die Anwendung des Mooses als Nahrungsmittel sehr erleichtert, die nämlich, dafs Alkali den bittern Bestandtheil desselben auszieht, was in der That vollkommen gelingt. Sonst hat er auch noch ähnliche Versuche, wie der spanische Chemiker angestellt, es als Speise zuzurichten.

A. Chemische Zerlegung des isländischen Mooses.

Weicht man das Moos in kaltem Wasser ein, so bekommt letztes in einem Tage eine gelbbraune Farbe und einen bittern Geschmack. Giefst man es ab und frisches auf, so erhält dieses in gleicher Zeit dieselbe Farbe und Geschmack. Dieses

kann mehrmals wiederholt werden, ohne daſs dadurch dem Moose der Bitterstoff gänzlich entzogen wird. Trocknet und pulvert man solches vorher, so zieht das Wasser mehr aus und färbt sich dunkler; dennoch würde es sehr oft wiederholte und beschwerliche Aufgüsse erfordern, um auf diese Weise das Moos von allem Bitterstoff zu befreien. Nimmt man zum Aufguſs warmes Wasser, so löst dieses zwar mehr von demselben auf, gänzlich zieht es ihn aber auch nicht aus; und selbst wenn das Moos wiederholt mit Wasser gekocht wird, so ist auch der letzte Absud, so wie der unauflösliche Theil des Mooses, sehr bitter. Dieses kommt daher, daſs der bittre Stoff im Wasser höchst schwer auflöslich ist, und schon eine sehr geringe Menge davon letztem einen unerträglich bittern Geschmack giebt.

In der gewöhnlichen Temperatur der Luft ist das Moos weich und biegsam; durch Trocknen in sehr mäſsiger Wärme aber wird es hart und brüchig und läſst sich leicht pulvern.

1. 40 Grammen getrocknetes und grob gepulvertes Moos wurden mit 1 $\frac{1}{2}$ Quartier reinem Wasser übergossen und 24' bei + 20° Temperatur stehen gelassen. Die abgeseihete Flüssigkeit hatte eine hellgelbbraune Farbe. Die Ausziehung wurde auf dieselbe Weise wiederholt und die Flüssigkeit zu der vorigen gegossen. Um einigermassen im Voraus bestimmen zu können, was für Stoffe in diesem Aufguſs enthalten seyn mögten, wurde ein auf gleiche Weise bereiteter mit folgenden Reagentien geprüft:

a. Der Aufguſs hatte einen bittern unangenehmen Geschmack, fast gar keinen Geruch und eine schwach gelbbraune Farbe.

b. Lackmuspapier wurde davon nach einer kleinen Weile geröthet, Lackmustinctur aber sogleich; der Aufguſs enthält also eine freie Säure.

c. Salzsaurer Baryt bewirkte einen schwachen Niederschlag, der sich nicht absetzte und mit einem Niederschlag von schwefelsaurem Baryt keine Aehnlichkeit hatte.

d. Einige Krystalle von salpetersaurem Silber lösten sich auf, ohne Trübung; der Aufguſs enthält also keine salzsauren Salze. Nach einigen Stunden wurde die Farbe desselben weinroth.

e. Sauerkleesalz fällete eine merkliche Menge kleesauren Kalk.

f. Essigsaures Blei mit Baseüberschuſs (Bleiessig) bewirkte einen gelben Niederschlag und der Aufguſs verlor fast ganz seine Farbe.

g. Auf gleiche Weise verhielt sich salpetersaures Quecksilberoxydul.

h. Kohlensäuerliches Kali machte die Farbe beträchtlich dunkler.

i. Schwefelsaures Eisen färbte den Aufguſs purpurroth. Leimauflösung bewirkte keine Fällung. Das Moos enthält demnach keinen Gerbestoff und nur eine Spur von Galläpfelsäure.

k. Kalkwasser gab einen Niederschlag, der sich langsam absetzte und schwarzbraun wurde. Er wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und verbrannt. Salzsäure löste den Rückstand mit Aufbrausen auf; aus der Auflösung fällete Ammonium phosphorsauren Kalk. Jener Niederschlag bestand demnach aus phosphorsaurem Kalk und pflanzensaurem Kalk, beide durch Extractivstoff gefärbt.

2. Der erhaltene Aufguſs wurde abgedampft, wobei er seine Farbe in die braune verwandelte und zuletzt ganz undurchsichtig wurde. Es blieben 2,18 Grammen eines dunkelbraunen extractartigen Rückstandes. Alkohol löste daraus langsam einen braungelben Stoff auf, der nach dem Abziehen des Alkohols und dem völligen Verdunsten in einem offenen Gefäſse zähe war und sich kaum zur Trockne bringen lieſs; er wog 1,5 Gr. Bei der Auflösung desselben in Wasser blieb eine rothgelbe pulverige Substanz übrig, welche schon am Ende der Verdunstung des Alkohols sich abzusondern angefangen hatte. Sie wog 0,1 Gr., schmeckte bitter und rührte von dem bittern Bestandtheil des Mooses her.

3. Die von dem bittern Pulver befreiete wässerige Auflösung gab durch Verdunsten in einer Glasschale einen braunen Syrup, an Gewicht 1,5 Gr. Er besaſs einen faden süſsen Geschmack, wie Malzsyrup, hintennach etwas stechend, wie von einem Pflanzensalze. Er wurde wieder in Wasser aufgelöst und mit Bleiessig gefället. Aus der nun viel weniger gefärbten Flüssigkeit wurde das überschüssige Blei mit kohlensaurem Ammonium gefället. Nach dem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit blieb ein Syrup von hellerer Farbe zurück, der aber einen faden und, wie vorher, hintennach stechenden Geschmack hatte. Das Bleioxyd hatte demnach nur etwas braunfärbenden Extractivstoff abgeschieden.

4. Der vom Alkohol unaufgelöst gelassene Antheil wog 0,38 Grm. Er war braun und trocknete leicht zu einer harten spröden Masse aus. Vom Wasser wurde er bis auf eine geringe Menge unauf-

löslichen Extractivstoffs aufgenommen. Aus der Auflösung fällete kleesaures Ammonium eine merkliche Menge kleesauren Kalk; jener Antheil enthielt also das im Moose befindliche Kalksalz. Das Extract selbst war geschmacklos, reagirte sauer, und hatte überhaupt die Eigenschaften, welche der im Alkohol unauflösliche Antheil der Extracte zeigt. Nach der Fällung mit Kleesäure wurde die Auflösung abgedampft und der Rückstand in einem Platintiegel verbrannt. Die rückständige Asche machte Wasser schwach alkalisch; nachdem es mit Salpetersäure neutralisirt, fällte Kalkwasser daraus etwas phosphorsauren Kalk, dessen Menge aber zu geringe war, als dafs er der Menge des durch die Kleesäure gefälleten Kalks entsprochen hätte. Das Extract enthielt demnach aufser dem phosphorsauren Kalk ein Kalksalz mit einer verbrennlichen Säure.

5. Das mit kaltem Wasser ausgezogene Moos wurde mit 1 ½ Pfund einer Lauge übergossen, die 1 Gram krystallisirtes kohlensaures Kali enthielt und 24 Stunden in einer Temperatur von 20° stehen gelassen. Diese Auslaugung mufste dreimal wiederholt werden, um allen farbenden Stoff auszuziehen. Die alkalischen Aufgüsse waren ganz ausnehmend bitter, und selbst der letzte enthielt noch viel bittern Stoff. Die erhaltene Flüssigkeit, zusammen 6 Pfund, wurde in einer flachen Porzellanschale zur Trockne abgedampft. Während der Abdampfung wurde sie immer dunkler braun und zuletzt ganz schwarz. Es blieb eine harte braune Masse zurück, die nicht im mindesten bitter schmeckte, ungeachtet die Flüssigkeit es vor dem Abdampfen im höchsten Grade war. Alkohol löste davon nur eine sehr geringe Menge

so dafs ich nach Sättigung des Alkali mit Essig-
durch Alkohol das entstandene Salz entfernen
te. Das rückständige Extract war selbst im
ser zum gröfsten Theil schwer auflöslich, von
brauner Farbe und schwoll zu einer dicken
gen Masse auf, die schwer durch ein Filtrum
Das mit Wasser und Lauge ausgezogene
wog getrocknet noch 35 Gr. Von dem Feh-
n hatte das Wasser 2,18 Gr. aufgenommen, so
für den von der alkalischen Lauge aufgenom-
n Antheil 2,82 Gr. bleiben.

. Das rückständige Moos wurde in einer Por-
schale mit 2 Pfund Wasser eine Stunde lang
ten, worauf die breiige Masse auf ein gewoge-
einentuch gebracht und ausgeprefst wurde. Die
aufene Flüssigkeit war braungelb, klar und be-
1 $\frac{1}{2}$ Pfund; beim Erkalten wurde sie undurch-
g und gerann zu einer steifen Gallerte. Der
gelöste Rückstand wurde noch dreimal mit ei-
leichen Menge Wassers ausgekocht; diese Flüs-
it gerann aber nicht mehr. Der unaufgelöste
stand war aufgequollen, halbgeronnenem Eiweifs
ch, von graugrüner Farbe. Beim Trocknen
e er schwarzgrün, hart, rissig und auf dem
e glasig. Das Seihetuch, auf welchem er ge-
net worden, hatte 14,28 Gr. an Gewicht ge-
en.

. Die geronnene Gallerte liefs allmählig einen
eil Flüssigkeit fahren, daher ich sie auf ein Lei-
ch brachte. Die Flüssigkeit lief ab und liefs
em Tuche eine Gallerte zurück, die nach völ-
Austrocknen einen schwarzen harten Stoff
e, 11 Grammen an Gewicht. Die abgelaufene

Flüssigkeit wurde mit den noch unabgedampften spätern Absüden (6.) vermischt und zur Trockne abgeraucht. Während des Abdampfens erzeugte sich auf der Oberfläche eine Haut, die immerfort zunahm, bis sie endlich niederfiel, worauf sie durch eine neue ersetzt wurde. Der trockne Rückstand wog 9,94 Grammen. Er wurde mit kaltem Wasser übergossen, welches ihn wieder schleimig machte, wie Sago oder eingekochtes Stärkmehl, und einen kleinen Antheil davon auflöste, von welchem ich vermuthete, daſs er gummig oder schleimig (kadan) wäre. Er wurde gelblichbraun und wog nach dem Trocknen 0,45 Grammen. Mit Wasser übergossen schwoll er zuerst auf und löste sich dann zu einem zähen Schleim auf, der allmählig zu einer seemichten Flüssigkeit wurde. Diese wurde durch Bleiessig und Alkohol gefället, mit Gerbestoff aber trübte sie sich nur schwach, und verhielt sich also ganz wie ein Gummi. Wurde die gerbestoffhaltige Auflösung dieses Schleims mit Alkohol versetzt, so schied sich sogleich eine Verbindung desselben mit Gerbestoff ab, die alle Eigenschaften des mit Galläpfelaufguſs gefälleten Stärkmehls zeigte, zusammenbackte, zäh und biegsam wurde u. s. w., wodurch sich die stärkmehlartige Natur desselben verrieth. In kaltem Wasser erweichte sie sich und zertheilte sich, ohne aufgelöst zu werden. Die Gummis (kadorna) dagegen werden vom Gerbestoff nicht gefället, und Alkohol scheidet das Gummi ab, behält aber den damit vermischten Gerbestoff aufgelöst. Da das Gummi sich nicht in dem Aufguſs des Mooses fand, argwöhnte ich, daſs es ein Erzeugniſs der Einwirkung

des Siedens sey, und wir werden weiterhin wieder auf diesen Stoff zurückkommen.

8. Der unauflösliche Theil des Mooses wurde siedend mit Alkohol behandelt. Dieser gab damit eine grüne Tinctur und enthielt eine geringe Menge des grünfärbenden Wachses der Pflanzen, aber keine Spur von Harz.

Durch diese Versuche wäre nun das Moos zerlegt worden in

	Grammen
Syrup, mit etwas Extractivstoff und eines Pflanzensalzes verunreinigt . . .	1,5
Bittern Stoff	0,1
In Wasser auflöslicher Extractivstoff, mit Kalksalzen verbunden	0,58
In kohlensaurem Kali auflösliches Extract	2,82
Gallertartig gerinnender Stoff . . .	20,25
Durch das Sieden gebildetes Gummi . .	0,49
Unauflösliches Skelet	14,00
	40,00.

Da in dieser Zerlegung verschiedenes nicht genau bestimmt werden konnte, indem die Salze mit dem Extract verbunden blieben und der bittere Stoff durch Einwirkung des Alkali zum gröſsten Theile zerstört wurde, so beschloſs ich, sie auf einem andern Wege zu wiederholen.

1. Zehn Grammen getrocknetes und gepülvertes Moos wurden 24′ mit 4 Unzen (Jungfru) Alkohol digerirt, nachher ¼ Stunde gesotten. Der abgegossene Alkohol war hell grünlichbraun. Die Ausziehung wurde mit frischem Alkohol so oft wiederholt, bis letzter sich nicht mehr färbte. Das Moos verlor dabei gänzlich seine grüne Farbe und wurde grau.

2. Die erhaltenen Auszüge wurden zusammengethan und bis auf 2 Unzen abgezogen, die rückständige Flüssigkeit aber in einer flachen Glasschale bei gelinder Wärme bis zur Trockne verdunstet. Der Rückstand war grünlichbraun, weich und pulverig, aber etwas zusammenhängend, an Gewicht 0,99 Grammen.

3. Dieser Rückstand wurde mit lauem Wasser übergossen und der unauflösliche Antheil durch ein Filtrum geschieden; getrocknet wog letzter 0,46 Grammen. Der aufgelöste Antheil gab durch Verdunsten einen braunen Syrup mit eingemengten deutlichen Krystallen; er blieb zäh und wog 0,59 Grammen. Es war hier also mehr Wasser zurückgeblieben als in der ganzen getrockneten Masse.

4. Um jene Krystalle abzuscheiden, wurde die Masse mit Alkohol übergossen, der den Syrup auflöste, das Salz aber mit etwas braunem Extract zurück liefs. Etwas Wasser, auf diesen Rückstand gegossen, nahm das Extract und einen Theil des Salzes auf, etwas aber blieb mit ganz weifser Farbe zurück, welches 0,09 Grammen wog. Letztes zeigte sich im Munde schwer auflöslich, schmeckte säuerlich bitter, röthete Lackmuspapier; erhitzt verkohlte es sich, schwoll auf, roch säuerlich brenzlich und hinterliefs eine löcherige Kohle, die beim Einäschern ziemlich viel Alkali zurück liefs. Von den zwei schwerauflöslichen sauren Kalisalzen, die in den Pflanzen vorkommen, dem Sauerkleesalz und dem Weinstein, konnte jener Rückstand nur der letzte seyn. Er gab zwar beim Verbrennen nicht ganz denselben Geruch, wie der Weinstein; dieses rührte jedoch offenbar

von dem Antheil Extract her, von welchem er nicht vollkommen befreiet werden konnte.

5. Der in Wasser aufgelöste Antheil gab durch Verdunsten eine ganz und gar krystallisirte aber gelbbraune Masse, an Gewicht 0,1 Grammen, die sich ebenfalls als Weinstein erwies. Da aller Weinstein zugleich weinsteinsauren Kalk enthält, so löste ich ihn wieder im Wasser auf und versetzte die Auflösung mit kleesaurem Kali, so lange noch ein Niederschlag erfolgte. Dieser war, in Vergleich mit der kleinen Menge Weinstein ziemlich beträchtlich. Die davon abfiltrirte Lauge wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand verbrannt; worauf die Asche in Wasser aufgelöst und nach Sättigung mit Salzsäure mit Kalkwasser im Ueberschufs versetzt wurde. Nach einigen Stunden hatte sich eine Spur von phosphorsaurem Kalk abgesetzt. Jene 0,19 Grammen saures Salz bestanden demnach in saurem weinsteinsauren Kali, mit etwas weinsteinsaurem Kalk und einer Spur von phosphorsaurem Kalk. Da ich dachte, dafs dieses Salz vielleicht auch weinsteinsaures Ammonium enthalten haben könnte, sammelte ich in einem andern Versuche eine neue Menge davon, und setzte frisch gelöschten gebrannten Kalk zu, wo sich dann ein unangenehmer laugenartiger Geruch, aber nur eine höchst geringe Spur von Ammonium entwickelte.

6. Der im Alkohol aufgelöste Antheil (4.) schmeckte bitter; bei ganz gelinder Wärme zur Trockenheit gebracht, blieben 0,4 Grammen zurück; der Rückstand wieder in Wasser aufgelöst, hinterliefs, wie in der ersten Zerlegung, ein bräunliches Pulver. Die wässerige Auflösung hatte einen süfsen

[illegible] hinterliefs beim Verdunsten einen [illegible] früher erwähnte. Der Syrup wurde [illegible]chtem Extract durch Fällung mit Blei- [illegible]eidung des überschüssigen Bleies durch [illegible]sserstoff und nachheriges Verdunsten rein [illegible]. Er war nun schwachgelb und wog 0,36 [illegible]. In einer höhern Temperatur wurde er [illegible] übelriechend und verlor ganz die Süfsigkeit.

7. Die in 5 vom Wasser zurückgelassenen 0,46 Grammen wurden mit Alkohol ausgezogen, der sich davon dunkelgrün färbte und ein hellgelbes Pulver zurückliefs, das 0,22 Grammen wog und sich als der ganz reine bittere Bestandtheil des Mooses erwies. Die grüne geistige Auflösung liefs beim Verdunsten eine halbpülverige dunkelgrüne Masse zurück, die grünes Pflanzenwachs war, aber sowohl durch den Geschmack wie durch das äufsere Ansehen einen beträchtlichen Gehalt von bitterm Stoff verrieth. Ich stellte mehrere Versuche zur Scheidung dieser beiden Stoffe an; theils mit Aether, theils mit kohlensaurem Kali; aber weder auf die eine noch die andere Weise gelang es vollkommen. Der Aether löste etwas von dem bittern Stoff, das Alkali einen beträchtlichen Antheil Wachs auf. Der erste liefs 0,06 bittern Stoff zurück; die aufgenommenen 0,18 Wachs enthielten aber auch noch einen Antheil davon. Jene 0,46 Grammen bestanden also aus 0,28 bittern Stoff und 0,18 Wachs. Man kann aber wohl, ohne sich zu irren, ersten zu 0,3 und letztes zu 0,16 annehmen.

8. Das von der Behandlung mit Alkohol rückständige Moos wurde mehrmals mit lauem Wasser von + 55° ausgezogen. Dieses nahm eine schwach

gelbbraune Farbe an, und liefs beim Verdunsten eine durchsichtige, gelbliche, etwas ins Braune fallende Masse zurück, an Gewicht 0,53 Grammen. Sie besafs einen kaum merklichen, aber hintennach etwas scharfen Geschmack. Bei der Wiederauflösung in Wasser wurde sie zuerst zäh und halbdurchsichtig, wie Gummi; nachher löste sie sich mit Hinterlassung von braunem pulverigen Extractivstoff völlig auf. Die Auflösung reagirte nicht sauer, wurde aber von Sauerkleesalz stark gefället und enthielt demnach das Kalksalz. Letztes hielt ich Anfangs für äpfelsauren Kalk: da aber die letzten wässerigen Auszüge es eben so wohl enthielten, wie die ersten, und da die Auflösung nicht sauer reagirte, so mufste es ein schwerauflösliches Kalksalz seyn, und wie ich nachher fand, war es weinsteinsaurer Kalk. Die Auflösung gab mit Bleiessig einen geringen gelblichen Niederschlag, und durch zugesetztes Alkali wurde sie etwas dunkler. Des darin enthaltenen weinsteinsauren Kalks war eine zu geringe Menge, um sein Gewicht zu bestimmen. Uebrigens hatte der in dem Wasser aufgelöste Stoff die Eigenschaften sowohl von Gummi als von Extractivstoff, doch mehr von erstem als von letztem.

9. Das mit Wasser ausgezogene Moos wurde nun in einer Lauge aus 1 Quartier (8 Unzen) Wasser und 2 Grammen krystallisirtem kohlensauren Kali in einer Temperatur von 35° 24 Stunden digerirt. Die Flüssigkeit wurde dunkelbraun; nach dem Abgiefsen wurde das Moos einigemal mit lauem Wasser ausgewaschen. Die erhaltene Flüssigkeit wurde in gelinder Wärme abgedunstet und dabei mit Essigsäure, bis zur völligen Sättigung des Alkali

versetzt. Der trockne Rückstand war schwarzbraun; er wurde mit wenig Wasser aufgeweicht, und dann Alkohol zugesetzt, den man nach 24 Stunden ab und neuen aufgoſs. Der erste Aufguſs war kaum merklich gelb, der zweite aber ganz ungefärbt. Der Alkohol wurde abdestillirt, wobei sich kleine krystallinische Körner an die Retorte absetzten, die ich für weinsteinsauren Kalk erkannte. Letzter hat nämlich die Eigenschaft, daſs er sich unzersetzt im Alkali auflöst, und so war er nachher mit in die Auflösung übergegangen. Zuletzt blieb ein schwach gelblich gefärbtes essigsaures Kali übrig. Das Extract selbst wurde bei der Behandlung mit Alkohol zu einer elastischen Masse, ganz dem Kleber gleich, die beim Trocknen hart, spröde und glänzend wurde und 0,7 Gr. wog.

10. Der Rückstand von der Behandlung mit Lauge wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht. Der durch das Gerinnen sich ausscheidende Stoff wog, nachdem er von dem flüssigen Theil befreit und getrocknet war, 2,28 Grammen; der flüssig gebliebene Antheil, bis zur Trockne abgedunstet, lieſs 2,18 Grammen zurück, wovon sich 0,66 in kaltem Wasser wieder auflösten.

11. Der nach dieser Behandlung gebliebene unauflösliche Rückstand wog 5,62 Grammen.

Ehe ich die Ergebnisse dieser zweiten Zerlegung aufstelle, will ich noch von allen aufgefundenen Bestandtheilen näher sprechen.

1. Von dem *bittern Stoffe* des Mooses.

Die letzte Zerlegung zeigt (7.) das Mittel, ihn rein zu erhalten. In diesem reinen Zustande ist er

hellgelb, pulverig, leicht, von unbeschreiblich bitterem Geschmack, der lange im Munde bleibt. Auf einer Glastafel erhitzt, wird er halbflüssig, braun, blähet sich auf, raucht, stöfst einen widrigen säuerlich-brenzlichen Geruch aus und läfst eine löcherige Kohle zurück, die schwer ganz verbrennt und sehr wenig grauliche Asche zurückläfst. Im Wasser löst er sich in äufserst geringer Menge auf; die gesättigte Auflösung hat eine schwache grünliche Farbe und einen unerträglich bittern Geschmack; durch Verdunstung in gelinder Wärme läfst sie den bittern Stoff unverändert als ein graues Pulver zurück. Siedet man sie dagegen lange, so wird sie braun, es schlägt sich ein braunes Pulver nieder und der bittre Geschmack verschwindet. Im Alkohol ist der bittre Stoff leichter auflöslich als im Wasser, aber doch auch nur in unbedeutender Menge; die Auflösung ist gelbgrün und läfst den bittern Stoff pulverig zurück, dem Antherenstaub einiger Pflanzen im Ansehen nicht unähnlich. In einer kohlensauren Alkalilauge löst er sich am leichtesten auf; die Auflösung ist grün und unbeschreiblich bitter, verliert aber den bittern Geschmack durch Sieden, wobei der bittere Stoff zerstört wird. Sättigt man das Alkali mit einer Säure, z. B. Salzsäure oder Essigsäure, so wird der bittre Stoff gefället, in Gestalt eines weifsen Pulvers, das im Ansehen der durch kaustisches Ammonium aus dem Alaun gefälleten Thonerde gleicht. Ueberflüssig zugesetzte Säure löst den Niederschlag nicht wieder auf. Bleiessig fället die wässerige Auflösung des bittern Stoffs mit hellgrauer Farbe; salpetersaures Quecksilberoxydul in Gestalt eines weifsen Schleims. Von Eisensalzen wird sie

nicht verändert, wenn der bittre Stoff gut ausgewaschen war; sonst aber ist er mit Galläpfelsäure verbunden und fället dann Eisenauflösung purpurfarben. — Ein Aufguſs von Isländischem Moose geräth wenn man ihn auch an einem ganz kalten Orte hält nach einiger Zeit in langsame Gährung, bedeckt sich mit einer weiſsen Haut, bekommt einen Geruch gleich dem des gährenden Saftes der schwarzen Johannisbeeren und sein bitterer Geschmack ist gänzlich zerstört.

2. *Von dem im Moose befindlichen Säuren und Salzen.*

Wir haben gesehen, daſs der Aufguſs des Mooses Lackmuspapier röthete, und daſs dieses von saurem weinsteinsauren Kali herrührte. Zugleich enthält er weinsteinsauren und phosphorsauren Kalk, aber gar kein salzsaures oder schwefelsaures Kali.

Ich verbrannte 10 Grammen getrockneten Mooses zu Asche, die eine grauweiſse Farbe hatte und 0,11 Grammen wog. Mit Wasser ausgelaugt theilte sie diesem eine geringe Spur freien Alkalis mit, aber sonst fand sich keine Anzeige von andern Salzen: salpetersaures Silber bewirkte darin, nach Neutralisirung des Alkali mit Salpetersäure nicht die mindeste Trübung. Der im Wasser unauflösliche Antheil der Asche löste sich in Salzsäure mit Brausen auf, eine kleine Menge graulich gefärbter Kieselerde zurücklassend. Ammonium, der Auflösung zugesetzt, bewirkte einen weiſsen Niederschlag, der an der Luft gelb wurde, ganz wie aus einer eisenhaltigen Auflösung von phosphorsaurem Kalk. Auch erwies sich

jener Niederschlag in allen Proben als eisenhaltiger phosphorsaurer Kalk. Zum gröfsten Theil bestand die Asche aus Kalkerde, die nachher aus der salzsauren Auflösung durch Sauerkleesalz gefället wurde.

3. *Extract* und *Gummi* des Mooses.

Die Chemiker haben die Eigenschaften des Extracts mit Bestimmtheit noch nicht angegeben; oder genauer, sie haben so viele unähnliche Körper unter dem Namen Extractivstoff aufgestellt, dafs man schwerlich einen bestimmten Begriff damit verbinden kann. Eine seiner gewöhnlichsten Eigenschaften ist, dafs er sich beim Abdunsten an der Luft allmählig als ein schwerauflösliches braunes Pulver absondert. Eben diese Eigenschaft zeichnet auch den Stoff aus, den ich unter den Namen Extract aufgestellt habe. Aber die beiden Stoffe, die ich in den zwei Analysen auf gleiche Weise erhielt, waren von einander so wesentlich abweichend, dafs man sie schwerlich in eine und dieselbe Reihe stellen kann.

In der ersten Zerlegung erhielt ich durch Kalilauge einen braunen stark färbenden Stoff, der ziemlich auflöslich war im Wasser, das davon undurchsichtig dunkelbraun wurde. In der letzten, die mit Alkohol angefangen wurde, erhielt ich durch dasselbe Auflösungsmittel einen viel weniger gefärbten graubraunen Stoff, der nach Sättigung des Alkali mit Essigsäure und Auswaschen des Salzes mit Alkohol dehnsam war, wie Kautschuk, und sich jetzt sehr schwer sowohl in Kali als in Wasser auflöste. Erhitzt blähte er sich auf und roch pflanzenartig-brenzlich. Sein äufseres Ansehen glich etwas dem geronnenen Eiweifs, von welchem er aber gar nicht

die Eigenschaften besafs, z. B. die Auflöslichkeit in Essigsäure, die Fällbarkeit durch Mineralsäuren; auch zeigte sich beim Verbrennen keine Spur von dem Geruch thierischer Stoffe. Eine Auflösung desselben im Wasser gab mit Bleiessig einen schmutzigen Niederschlag, veränderte sich aber weder mit schwefelsaurem Eisen noch schwefelsaurem Kupfer. Wurde jedoch der mit erstem versetzten Auflösung ein wenig Alkali hinzugefügt, so entstand ein hutelljengrüner Niederschlag, der an der Luft sich nicht veränderte. Da ich diese so unähnlichen Stoffe in beiden Analysen in gleicher Verhältnifsmenge erhielt, so ist wohl kein Zweifel, dafs beide von demselben Stoffe des Mooses herrühren, aber in beiden Fällen verändert durch den in der Analyse genommenen Gang. Es ist eigentlich in diesem Bestandtheile, in welchem der Farbestoff des Mooses liegt, und eben von der Möglichkeit, so viele Veränderungen erleiden zu können, hängt es ab, aus dergleichen Stoffen, durch verschiedene Zusätze, so mannigfaltige Farben-Schattirungen erzeugen zu können.

4. Der *blos in siedendem Wasser auflösliche Bestandtheil.*

Dieser Stoff ist der merkwürdigste unter den Bestandtheilen des Mooses. *Proust* vergleicht ihn mit Gummi; *Westring* nennt ihn gallertartigen Stoff und vergleicht ihn, ich weifs nicht, aus welchem Grunde, mit Hirschhorn-Gallerte, mit welcher er nichts gemein hat, als das Gerinnen bei der Abkühlung.

Wir haben gesehen, dafs dieser Stoff sich auflöst, wenn das Moos mit Wasser gekocht wird, und

dafs dann die abgeseihete Flüssigkeit beim Abkühlen undurchsichtig wird und gerinnt. Diese Gallerte hat gewöhnlich eine bräunliche Farbe, die ihr jedoch nicht eigenthümlich ist, sondern von einem Antheil Extractivstoff herrührt, der nicht völlig ausgezogen wurde. Bei gehöriger Sorgfalt für das Auswaschen des Mooses, erhält man sie fast ganz farblos. Die Gerinnung geht so weit, dafs das Aufgelöste sich als ein zusammenhängender Klumpen ausscheidet; der sich nachher zusammenzieht, und die Flüssigkeit fahren läfst, die als Auflösungsmittel diente. Wird das Geronnene jetzt auf ein Tuch gebracht, so fliefst der gröfste Antheil der Flüssigkeit ab, und die Gallerte zieht sich immer mehr zusammen. Eine Auflösung von thierischer Gallerte verhält sich beim Gerinnen ganz anders: es geschieht bei ihr auf gleiche Weise, wie bei geschmolzenem Fett, und sie läfst keine Flüssigkeit fahren, sondern Wasser und Leim bleiben mit einander verbunden. Das Gerinnen der Moosgallerte kommt am meisten mit dem der sauer gewordenen Milch überein. Die abgelaufene Flüssigkeit enthält, neben einem weiter unten zu erwähnenden gummiähnlichen Stoff, einen kleinen Antheil Gallerte aufgelöst, und das Geronnene ist der Antheil davon, den das siedende Wasser mehr aufnehmen kann, als das kalte.

Das Geronnene ist auf der Zunge schleimig und fast geschmacklos; es läfst nur einen unbedeutenden Nachgeschmack, nicht unähnlich dem während des Siedens des Mooses sich verbreitenden Geruch, der jedoch nicht im mindesten zuwider ist. Es trocknet langsam zu einer schwarzen, beinharten, im Bruch glasigen Masse, die im kalten Wasser sich wieder

erweicht und aufschwillt, und von siedendem zu einer gerinnbaren Gallerte aufgelöst wird. Dabei bleibt der braunfärbende Stoff unaufgelöst, und die geronnene Gallerte ist ganz weiſs, aber undurchsichtig. Dunstet man die dieses zweite mal ausgeschiedene Flüssigkeit ab, so zeigt die geringe Menge des Rückstandes, daſs das kalte Wasser nur eine ganz unbedeutende Menge von der Gallerte zurückbehält.

Um die Natur dieses Stoffes näher auszumitteln, destillirte ich 5 Gr. desselben, im trocknen Zustande, aus einer pneumatischen Vorrichtung. In die Vorlage ging eine sehr saure, widrig riechende, Flüssigkeit über, auf welcher einige Tropfen eines braunen dicken Oels schwammen; beide zusammen wogen 2,95 Grammen. Bei der Sättigung der Säure mit gebranntem Kalk lieſs sich auf keine Weise auch nur die mindeste Spur von Ammoniak entdecken. In der Retorte blieb eine löcherige glänzende Kohle zurück, die 1 Grammen wog, leicht verbrannte und dabei 0,15 Grammen grauer Asche hinterlieſs, die kein Alkali enthielt, aber durch die gewöhnlichen Mittel kohlensauren und phosphorsauren Kalk, etwas Eisenoxyd und Kieselerde erkennen lieſs. Es waren während der Destillation zugleich 27 $\frac{3}{4}$ Dec. Kub. Z. Gas übergegangen, die aus kohlensaurem Gas, Kohlenoxydgas und einer geringen Menge Kohlenwasserstoffgas bestanden. Das Gas roch, so wie das Sperrwasser, stark nach brenzlichem Oel; beide müssen das fehlende Gewicht von 1,07 Grammen ausgemacht haben.

Man sieht aus dem Gesagten, daſs diese Gallerte nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit thierischen Stoffen habe: denn da sie in der Destillation kein

Ammonium giebt, so enthält sie keinen Stickstoff. Die große Menge von Säure, welche sie giebt, zeigt auch, daß sie den Sauerstoff in einem starken Verhältniß gegen den Kohlenstoff und Wasserstoff enthalte.

Läßt man die Auflösung dieser Gallerte abdampfen oder sieden, so bedeckt sie sich mit einer Haut, die allmählig zu einem runzlichen Klumpen zusammschrumpft und auf der Oberfläche trocken wird, im Verhältniß wie das Wasser verdunstet, so daß man auch bei beständigem Sieden nicht ohne die größte Schwierigkeit eine sehr verdünnte Auflösung davon concentriren kann, damit sie beim Erkalten besser gerinne. Jene Haut wird in kaltem Wasser weich und schleimig; in siedendem löst sie sich wieder auf, die Auflösung aber gerinnt beim Abkühlen nur zu einem Theile, das Uebrige bleibt weich und schleimig wie eine starke Auflösung von Sago oder Stärkmehl, so daß die Gallerte durch die Verwandlung in Häute an der Luft ein größeres Vermögen erlangt hat, im kaltem Wasser aufgelöst zu bleiben. Ich fand in mehreren Fällen, daß bei Anwendung einer zu großen Menge Wassers zum Auskochen des Mooses man nur sehr wenig Gallerte erhalte, indem die meiste ihre Gerinnbarkeit durch die Hautbildung beim Abdunsten verloren hatte.

Setzt man einer starken und warmen Auflösung dieser Gallerte etwas concentrirte Schwefelsäure zu, so erleidet sie davon keine Vesänderung und gerinnt eben so wohl, als ohne diesen Zusatz.

In Salpetersäure löst sich die getrocknete Gallerte bei gelinder Digestion ganz leicht auf, wobei

ihre Schleimigkeit gänzlich verloren geht, und ein bräunliches Pulver unaufgelöst bleibt, das der Wirkung der Säure länge widersteht. In erhöheter Temperatur beginnt die Säure unter den gewöhnlichen Erscheinungen zerlegt zu werden; man mag den Prozefs unterbrechen, in welchem Zeitpunkte man will, so zeigt sich nie eine Spur von Milchzuckersäure. Der gröfste Theil der Gallerte wird zerstört und man erhält zuletzt eine geringe Menge Kleesäure, die, bei fortgesetztem Abdampfen nicht braun wird, wie die aus Zucker dargestellte. Dieser Erfolg beweist dafs der gallertartige Bestandtheil des Mooses gar nicht zu den Schleimen oder Gummis (kadorna) gehöre, sondern sich mehr der Natur des Starkmehls nähere.

Leitet man oxydirtsalzsaures Gas durch eine warme Auflösung jener Gallerte, so wird sie, wenn sie vorher braun war, weifs, erleidet aber sonst keine Veränderung, sondern gerinnt wie vorher und giebt mit Gerbestoff einen Niederschlag von gleicher Beschaffenheit, wie vor der Behandlung mit dem sauren Gase.

Eine starke Lauge von kohlensaurem Kali löst die Gallerte nicht anders auf, als reines Wasser. Kaustisches Kali löst sie auch in der Kälte auf und giebt damit eine dünnflüssige, schwach gelb gefärbte Auflösung, die durch Säuren nicht gefället wird.

Die meisten dieser Erfolge sprechen so entscheidend für die Einerleiheit dieses Stoffes mit dem Stärkmehl, dafs ich beide noch näher zu vergleichen beschlofs.

In der Art, sich in siedendem Wasser aufzulösen, gleicht die Moos-Gallerte vollkommen der Sago,

von der wir wissen, daſs sie eine Abänderung des Stärkmehls ist, die durch ihre Darstellungsart die krystallinische Pulverform verloren hat, mit welcher die Natur das Stärkmehl gewöhnlich erzeugt.

Ich bereitete mir daher gleichgesättigte Auflösungen von Moos-Gallerte, Sago und Stärkmehl, und da erste nur im warmen Zustande hinlänglich concentrirt zu erhalten war, so wandte ich alle drei, ungefähr 50° warm, zur Prüfung mit folgenden Reagentien an:

a. Salpetersaures Queckſilberoxydul bewirkte in allen drei Auflösungen eine schwache, kaum merkliche weiſse Trübung.

b. Bleiessig gab in allen dreien einen weiſsen zusammenbackenden Niederschlag, und nach einer Stunde war die Flüssigkeit klar.

c. Eisenvitriol bewirkte keine Veränderung.

d. Durch Galläpfelaufguſs wurden alle trüb, und gaben einen weiſsen oder weiſsgelben Niederschlag, der bei völligem Sieden sich gänzlich auflöste, während des Erkaltens aber sich wieder ausschied. Der vom Stärkmehl backte zusammen und wurde elastisch, wie der Niederschlag aus Leimauflösung; die andern beiden blieben gallertartig. Keine von den drei Auflösungen wurde von künstlichem Gerbestoff gefället.

e. Essigsaure Thonerde bewirkte in allen dreien nichts; wurde aber frisch gefällete Thonerde zugesetzt und umgerührt, so sammelte sie sich nach einer Stunde in allen dreien mit dunkelgrauer Farbe am Boden.

f. Ueberläſst man die concentrirten Auflösungen jener drei Stoffe sich selbst, so hält sich die der

Moos-Gallerte und der Sago ziemlich lange, ohne einen übeln Geruch oder Geschmack anzunehmen, und es erzeugt sich blos Schimmel darauf. Die von Waizenstärke dagegen beginnt bald mit widrigem Geruch in die faulige Gährung zu gehen, die bei ihr von dem beigemischten Kleber herrührt.

Diese Erfolge beweisen noch mehr, daſs der gallertartige Stoff des Mooses eine besondere Abänderung des Stärkmehls ist, die ich zur Unterscheidung von den übrigen Abänderungen Moos-Stärkmehl (Laf-stärkelse) nennen will.

5. Von dem *unauflöslichen Bestandtheil* des Mooses.

Nachdem das Stärkmehl aufgelöst worden, bleibt eine gallertartige, nunmehr unauflösliche, Masse übrig, welche aus den Gefäſsen und dem Skelet des Mooses besteht und sich, wie es scheint, zu dem Moos-Stärkmehl verhält, wie der stärkmehlartige Faserstoff der Erdäpfel zu dem Erdäpfel-Stärkmehl *). Sie trocknet langsam zu einer dunkeln, harten, auf dem Bruch glasigen Masse aus. In die Flamme eines Lichts gehalten, brennt sie kaum mit Flamme, fährt aber fort zu glühen, wie Torf, mit säuerlich-brenzlichen Geruch und reichlich Asche zurücklassend.

Man kann diesen Stoff wohl nicht als eine ganz gleichartige Masse betrachten, da er wahrscheinlich aus mehreren ungleich beschaffenen und ungleich zu-

*) Vergl. *Einhof's* Abhandlung über die Erdäpfel in *Gehlen's* N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 4. S. 458. *B.*

sammengesetzten Gefäſsen für den vegetabilischen Lebensprozeſs besteht; da er indessen nicht, ohne gänzliche Zerstörung, weiter in nähere Bestandtheile zerlegt werden kann, so werde ich ihn als gleichartig ansehen.

Um über seine Auflöslichkeit noch nähere Versuche anzustellen, kochte ich einen Theil davon, nachdem alle auflösliche Theile ausgezogen waren, eine Stunde in einem kleinen Papin'schen Topfe; da nach Verlauf dieser Zeit der Topf undicht wurde, muſste ich den Prozeſs unterbrechen. Die gekochte Masse wurde auf ein Filtrum gebracht, von welchem eine klare ungefärbte Flüssigkeit ablief, die beim Erkalten nicht gerann. Verdunstet wurde sie, ohne sich zu fällen oder zu gerinnen, allmählig zähe, gleich einer abgedunsteten Gummiauflösung; diese Masse wurde, nach Verdünnung mit Wasser, von Bleiessig gefället und lieſs nach völligem Austrocknen einen klaren, durchsichtigen etwas gelblichen Rückstand. Kaltes Wasser, womit dieser übergossen wurde, löste jetzt fast nichts davon auf, sondern er schwoll darin blos und wurde schleimig. Siedendes Wasser löste ihn auf; Gerbestoff, zu der Auflösung gesetzt, trübte sie, ohne sie gerade zu fällen. Alkohol schied aus dieser Mischung einen dehnsamen Niederschlag, gleich dem aus einer Stärkmehlauflösung, so, wie oben (7. der ersten Analyse) bemerkt wurde.

Wurde der unauflösliche Rückstand des Mooses mit Essigsäure gesotten, so löste diese einen ganz ähnlichen Stoff auf, wie durch das Sieden im Papin'schen Topfe erhalten wurde.

Diese Versuche beweisen, dafs das Sieden die Natur dieses Stoffes allmählig verändert, ihn im Wasser auflöslich macht und ihn in seinem Verhalten den gewöhnlichen Stärkmehl nähert. Jener gummiähnliche Stoff, der in der Flüssigkeit zurückbleibt, aus welcher sich die Gallerte von dem mit Wasser gekochten Moose abgesetzt hat, scheint daher von einer ähnlichen Veränderung des unauflöslichen Bestandtheils durch die Einwirkung des Siedens herzurühren.

Salzsäure löste jenen Rückstand auch in einer scharfen Digestion nicht auf.

Aetzende Lauge färbte sich davon braun, ohne ihn aufzulösen; die abgehellte Flüssigkeit wurde von Säuren nicht getrübt. Hatte das Ueberbleibsel vom Moose noch das grünfärbende Wachs zurückbehalten, so wurde die alkalische Lauge grünlichbraun und Zusatz von Salzsäure machte sie grasgrün und undurchsichtig bei auffallendem Lichte, bräunlich durchsichtig bei durchgehendem.

Digerirte man ihn mit Galläpfel-Aufgufs so erhärtete er merklich und ging also eine Art von Vereinigung damit ein. Durch Digestion mit Bleiessig wurde er hellgrau, hart und runzlich, zum Beweise, dafs er Bleioxyd aus der Essigsäure aufnahm.

Nachdem wir nun die Natur der Bestandtheile des Mooses einigermassen kennen gelernt, wollen wir das Ergebnifs der Zerlegung aufstellen; 100 Theile enthalten:

Syrup	3,6
Saures weinsteinsaures Kali, weinsteinsauren und etwas phosphorsauren Kalk . .	1,9
Bittern Stoff	3
Grünes Wachs	1,6
Gummi	3,7
Extractartigen Färbestoff	7,0
Moos-Stärkmehl	44,6
Stärkmehlartiges Skelet	36,2
	101,6
Zuwachs am Gewicht	1,6

Aufserdem enthält das Moos auch eine Spur von Galläpfelsäure; aber von dem Eiweisstoff und Harze, die *Westring* als Bestandtheile desselben angiebt, konnte ich keine Spur entdecken *).

B. Ueber Anwendung des isländischen Mooses als Nahrungsmittel.

Nach *v. Troil's* Bericht werden auf Island Wanderungen in die Gegenden angestellt, wo das Moos wächst, von wo man es in Säcken heimführt. Es wird darauf ausgelesen und anhängende Unreinigkeiten mit Wasser abgewaschen; wo es dann getrocknet und zu Mehl gemahlen wird. Zwei Theile von diesem Mehl hält man für eben so nährend, wie einen Theil Weitzenmehl. Um es anzurichten, wird es erst 24 Stunden in Wasser eingeweicht, und darauf mit

*) Der Hr. Verf. hat seitdem seine Untersuchungen bei mehreren andern Moosen vergleichend fortgesetzt. Wir werden diese ebenfalls bald mittheilen. *G.*

Molken oder Milch zu einem Brei gekocht, den man kalt geniefst.

Dieses Moos wächst in Schweden bekanntlich in mehreren Gegenden in beträchtlicher Menge. Ich fand es in Upland, Südermanland, Nerike und Ostgothland, und *Westring* in gröfster Menge in Dalarna. Seitdem wir aus der Isländer und einheimischer Aerzte Erfahrung wissen, dafs dieses Moos eine gesunde und nahrhafte Speise gewährt, müssen wir nothwendig daran denken, dieses freiwillige Geschenk unseres in diesem kalten Klima weniger fruchtbaren Bodens nicht länger unbenutzt zu lassen, und es auch in andern Gegenden, die seinem Wachsthum angemessen sind, und wo es den Anbau einträglicherer Gewächse nicht hindert, einheimisch zu machen.

Bisher fand bei dem Moose noch der Umstand statt, dafs der darin befindliche bittere Stoff allen Zubereitungen anhing und sie unschmackhaft machte, so dafs man sich seiner nur in der höchsten Noth als Heilmittels oder zu einem Nothbrode bediente. Jetzt haben wir *Westring*'s Vorschlag, es mit Alkali auszulaugen, ein Mittel zu danken, daraus eben so wohlschmeckende und angenehme Speisen bereiten zu können, wie aus einem andern starkmehlartigen Nahrungsmittel.

Wir haben aus der obigen Zerlegung gesehen, dafs der bittere Stoff, wie das färbende Extract, von reinem Wasser nur in unbedeutender Menge aufgenommen werde, sehr leicht dagegen noch Zusatz von kohlensaurem Kali, ohne dafs dieses das Stärkmehl angreift. Wollte man hierzu jenes Alkali in reinem Zustande anwenden, so würde diefs zu theuer

ausfallen und dem Zweck nicht besser entsprechen, als eine gewöhnliche Bücklauge aus Asche, die dasselbe Alkali enthält, nur mit einigen Salzen und fremdartigen Stoffen vermischt, welche in diesem Falle von gar keinem Einflusse sind. Die Bücklauge ist überdiefs ein Ausziehungsmittel, das auch der Aermste sich ohne Kosten verschaffen kann.

Das beste Verfahren zur Entfernung des bittern Stoffes aus dem Moose ist das folgende:

1 Pfund gereinigtes und fein zertheiltes Moos wird mit 2 Kannen (1 Kanne = 132 fr. Kub. Zoll oder = 8 Quartier oder 8 Pfd.) Wasser und 1 Kanne gewöhnlicher Bücklauge übergossen. (Die von mir gebrauchte Lauge enthielt in 1 Quartier ungefähr $\frac{1}{4}$ Loth Salze, wovon der gröfste Antheil kohlensäuerliches Kali war.) Auf die Stärke der Lauge kommt es übrigens nicht so gar viel an; nur mufs man darauf sehen, dafs sie nicht zu stark sey und nicht anders als verdünnt angewandt werde; da sie immer einen Antheil ätzendes Kali enthält, welches das Stärkmehl auch im Kalten auflöst, und sie daher bei zu grofser Stärke auch einen Theil der nährenden Bestandtheile des Mooses ausziehen könnte. Das Ganze bleibt 24′ stehen und mufs unterdessen einigemal umgerührt werden, worauf die Lauge abgegossen wird, die nun schwarz oder dunkelbraun und unbeschreiblich bitter ist. Das Moos wird gelinde mit den Händen ausgedrückt und zwei bis dreimal mit kaltem Wasser abgewaschen. Dann wird es mit mehr Wasser übergossen und wieder 24′ stehen gelassen. Diefs ist zureichend, um ihm die Bitterkeit so zu benehmen, dafs die daraus zugerichteten Speisen nicht den mindesten Beigeschmack haben; öfters

zeigt sich zwar die Brühe beim ersten Aufsieden noch ein wenig bitter, was aber verschwindet, in dem Maſse wie das Stärkmehl sich auflöset. Will man aber dem Moose jede Spur von Bitterkeit entziehen und eine ganz farblose Gallerte erhalten, so muſs man die Auslaugung auf die vorige Art nochmals wiederholen, wo dann der Prozeſs drei Tage dauert, was indessen in den meisten Fällen von keiner groſsen Bedeutung seyn wird. Beim Ausdrücken des Mooses muſs man gelinde zu Werke gehen, denn wendet man dabei gewaltsames Pressen an, z. B. durch Ausringen in einem Leinentuch, so findet man in der ausgepreſsten Flüssigkeit eine Menge kleiner undurchsichtiger Körner, welche reines Moos-Stärkmehl sind, das durch das Ausringen losgemacht und durch das Tuch gegangen ist. Ein auf solche Weise ausgepreſstes Moos giebt durch Kochen bedeutend weniger Gallerte.

Das ausgedrückte Moos, welches nun blos noch die eſsbaren nährenden Bestandtheile enthält, wird langsam mit $1\frac{1}{2} - 1\frac{3}{4}$ Kannen Wasser bis auf $1 - 1\frac{1}{4}$ eingekocht, worauf man die Flüssigkeit noch siedend durch einen Seiher laufen läſst, und den Rückstand dann noch heiſs in einem Leinentuche auspreſst. Die erhaltene Brühe ist Anfangs klar, wird aber nachher undurchsichtig, und wenn das Moos nicht gut ausgelaugt war, fällt ihre Farbe zugleich ins Braune. Beim Abkühlen bedeckt sie sich mit einer Haut und gerinnt zu Gallerte. Diese ist, wie die schleimigen Stoffe im Allgemeinen, fast ganz ohne Geschmack und bedarf würzender Zusätze, um ein angenehmes Gericht zu geben.

Wird sie mit Zimmet und Rosinen aufgesotten und dann mit etwas Rheinwein und Zucker versetzt, so erhält man eine Suppe, die auch ein feinerer Gaumen schwerlich von Sagosuppe unterscheiden können wird. Man kann auch ein Gelee davon bereiten, wenn man die Brühe so stark macht, dafs sie beim Erkalten steif genug gerinnt, um sie in Formen bringen zu können. Für diesen Fall mufs man das Moos mit so viel weniger Wasser kochen, damit die Brühe gleich nach dem ersten Kochen hinlänglich fest gerinnt, denn eine zu dünne Brühe ist nachher schwer zu einer steifen Gallerte zu bringen. Ein Pfund Moos giebt Eine Kanne ziemlich steifer Gallerte, die jedoch noch nicht mit Beibehaltung der Form aus den Gefäfsen geschlagen werden kann. Eine zu dünne Brühe kann man auf zweierlei Weise verstärken: 1) man läfst sie gerinnen, und wenn das Wasser am Rande der Gallerte sich abzusondern anfängt, bringt man sie auf ein reines Leinentuch, damit das überflüssige Wasser ablaufe und die reine Gallerte zurückbleibe, die man nachher in einer Pfanne über gelindem Kohlenfeuer zergehen läfst und mit Zucker, Wein, Citronensaft u. dgl. versetzt, worauf sie beim Abkühlen ganz steif wird. Um ihr, wenn sie nicht ganz klar ist oder ihre Farbe ins Graue fällt, ein angenehmeres Ansehen zu geben, kann man sie mit etwas Coschenille färben; die Farbe wird indessen nicht sehr hoch, sondern mehr dunkelroth. 2) Man dunstet die Brühe schnell, durch ununterbrochenes Sieden, ab, so dafs unterdessen die Wasserdämpfe den Zutritt der Luft von der Flüssigkeit abhalten, und dadurch so viel möglich die

Veränderung des gerinnenden Stoffes verhindern; von welchem oben gesprochen worden.

Man kann mit dieser Gallerte auch eine Art Milchspeise bereiten, wenn man die noch heiſse und mit Vanille und Zucker gewürzte Gallerte mit etwas gutem Milchrahm vermischt. Die Gallerte mit dem Milchrahm zusammen zu kochen gehet nicht, indem dieser davon, wie von allen concentrirten Schleimen, gerinnen gemacht wird. Wie mir scheint, ist die Vanille für diese Gallerte ein besseres Gewürz, als irgend ein anderer Stoff. Es liegt übrigens auſser den Grenzen meiner Arbeit, mich über die mannigfaltigen Zurichtungsarten dieser Gallerte auszulassen, womit auch ohnehin ein erfinderischer Koch selbst umzugehen wissen wird.

Der unauflösliche Theil von dem gekochten Moose ist aufgeschwollen, gleich halbgekochter Sago und schmilzt fast im Munde. *Proust* wurde dadurch veranlaſst, ihm mit Oel als Sallat anrichten, oder mit Mandeln, Citronenschalen und Zucker dämpfen zu lassen. *Westring* hat ihn auch auf ähnliche Weise zubereiten lassen, und beide beschreiben ihn als im Munde zerschmelzend. Ich habe auch dergleichen Gerichte nachgemacht, und sie ganz schmackhaft gefunden; aber eine Unannehmlichkeit haben sie, wegen welcher sie schwerlich eine Speise für leckere Gaumen werden können. Es schwellen nämlich nicht alle Theile des Mooses gleich vollkommen; ob diese Verschiedenheit von ungleichem Alter oder andern Ursachen herrührt, weiſs ich nicht. Sie macht aber, daſs beim Kauen unter der gallertartigen Masse zähe, fadige Theile merklich werden. Ich habe diesem Uebelstande weder durch die sorgfältigste Rei-

nigung, noch durch langwieriges Kochen abhelfen können; durch sehr feines Zerhacken wird er um vieles gehoben, und durch Pülvern würde er natürlich ganz zu entfernen seyn. Uebrigens hat dieses Gemüse den Vorzug, dafs es ganz geschmacklos ist und es also ganz auf der Kochkunst beruht, ihm einen beliebigen Wohlgeschmack zu geben.

Es ist gar nicht zu bezweifeln, dafs nicht dieses Moos ein besseres Nahrungsmittel sey, als alle andere frische Vegetabilien, die Samen der Getreidearten ausgenommen; und dafs es da, wo es zu Hause ist, die Bedürfnisse der Armen zu einem sehr grofsen Theile befriedigen könne. Aber es hat noch den unschätzbaren Vortheil, dafs es ohne sonderlich kostspielige Zubereitungen sehr lange unverändert aufbewahrt werden kann, und dafs es daher an Bord der Schiffe auf langen Seereisen, wo Erfrischungen selten zu bekommen sind, den Mangel frischer Pflanzen ersetzen kann, die so nöthig sind zur Erhaltung der Gesundheit des Schiffvolks, bei dem beständigen Genufs gesalzener Speisen und bisweilen langdauernder Einwirkung von Kälte und Feuchtigkeit. Ich bin überzeugt, dafs, wenn die Kriegsflotte im Verlauf des Seezuges im vorigen Sommer dieses Nahrungsmittel gehabt hatte, die bösartigen Krankheiten, welche auf ihr ausbrachen grofsen Theils ausgeblieben seyn würden. Auch scheint es mir, dafs dieses Moos selbst für den Tisch vermögender Personen ein sehr pafsliches Wintergemüse seyn müfste.

Das Moos zu diesen Zwecken vorzurichten, müfste man es trocknen und dann zu grobem Mehl mahlen lassen, worauf es nur einen geringen Raum einnimmt. Dieses Mehl giebt sodann nach gehöri-

gem Auslaugen zwei Gerichte, eine nährende Suppe, und ein weiches Gemüse, das zu den getrockneten, geräucherten, und gesalzenen Speisen des Seevolks und der Armen sehr wohl paſst.

Möge übrigens das Interesse des Gegenstandes meine Umständlichkeit entschuldigen.

Anmerkung des Uebersetzers;

betreffend das Verfahren bei Pflanzenanalysen.

Die vorliegende Abhandlung ist nicht nur dadurch wichtig, daſs sie merkwürdige nähere Aufschlüsse über die Beschaffenheit des isländischen Mooses giebt, sondern auch durch mehrere Beobachtungen und Bemerkungen über die chemische Analyse der Pflanzen überhaupt. Ich erlaube mir in letzter Hinsicht einige Betrachtungen über Gegenstände, die mir nicht hinlänglich beachtet zu werden scheinen; insbesondere durch die Bemerkungen des Hrn. Verf. über das Extract veranlaſst. Den Lesern der beiden Reihen meines Journals und des Jahrbuchs der Pharmacie ist es bekannt, wie ich mich bei mehreren Gelegenheiten über die auch von dem Verf. gerügte Unbestimmtheit des Begriffes vom „Extractivstoffe" geäuſsert habe. Herr *Schrader* hat ihn unlängst (G's Journ. für Chem., Phys. u. Min. Bd. 8. S. 548 f.) genauer festzusetzen gesucht. So viele verdienstliche Erläuterungen seine Arbeit auch gewährt hat, so scheint es mir bei strengerer Kritik doch, daſs sie uns durch Einseitigkeit in der richtigen Ansicht des Ganzen *zurückgesetzt* habe.

Die Versuche des Hrn. *Schrader's* beschäftigen sich vorzüglich mit der sogenannten Oxydirbarkeit des Extractivstoffes, die er als eines der Kennzeichen desselben aufgestellt hat. Aber gerade in dieser Hinsicht scheinen mir die Versuche sehr mangelhaft und unvollständig zu seyn. Es ist zur Vergleichung *kein einziger* Gegenversuch gemacht, ob *derselbe Stoff* nicht auch Veränderungen, und welcher Art erleide, wenn er in vielem Wasser aufgelöst 50—100 mal bis zur Trockne abgedampft wird *beim Aufschlufs der Luft*, schon durch die blose Einwirkung der Hitze. Es ist gar keine Rücksicht darauf genommen, ob jene sogenannte Oxydirung in manchen Fällen nicht blos Absonderung eines schwer - nur in vielem oder in heifsem Wasser auflöslichen Stoffs ist, wie es unter andern offenbar bei der China, zum Theil wenigstens stattfindet.

Dann scheint man immer noch nicht darauf eingehen zu wollen, was denn jene „Oxydation" für einen Sinn habe, und was dabei vorgehe, was ich neulich wieder in meinen Bemerkungen über die Gewinnung des Indigs aus Waid in Anregung brachte, und worauf ich auch bei *Schrader's* Abhandlung durch die Anführung der *Saussure*'schen Beobachtungen deutete.

Ist wohl eine einzige reine und bündige Erfahrung für den Satz vorhanden, dafs ein sogenannter Extractivstoff sich mit dem Sauerstoff verbinde und, vorher in Wasser auflöslich, durch diese Verbindung in den neuen Zustand eines in Wasser unauflöslichen Stoffes trete? Giebt es einen Versuch, durch welchen die Erklärung ausgeschlossen würde: jener während des Abdampfens angeblich mit Sauerstoff

in Verbindung getretene und dadurch unauflöslich gewordene Stoff sey ausgeschieden, *gefället*, dadurch daſs ein anderer Stoff, der ihn aufgelöst hielt, sich in dem Prozesse mit dem Sauerstoffe verband, oder sonst eine Veränderung erlitt? oder die: daſs in jenem Prozesse irgend ein Stoff eine solche Veränderung erleide, daſs er in einen auflöslichen und einen unauflöslichen zerfällt? u. s. w.

Man sage hier nicht: daſs es fürs erste auf sich beruhen könne, wie der Vorgang bei dieser Oxydation beschaffen sey; daſs, auch bei der Unbekanntschaft mit diesem Punkte, die Oxydation selbst doch immerhin als Charakter des Extractivstoffes aufgestellt werden könne. Denn für einige der angeführten Fälle wäre dieses ungegründet; und dann vergäſse man dabei auch, daſs Oxydirung und Hydrogenirung ein allgemeiner Character ist, der nicht füglich auch zur Auszeichnung eines einzelnen Stoffs dienen könne *).

*) Daher ist auch dieses Kennzeichen des Extractivstoffes für sich von gar keiner Bedeutung, sondern es bedarf noch anderer daneben zu seiner Unterscheidung. Wie sehr sind dagegen die sonst so leicht in einander umzubildenden Schleim, Stärke, Zucker z, B. durch ihr Verhalten mit Salpetersäure von einander geschieden, oder durch ihr Verhalten in der Gährung. In Hinsicht auf letzte sagt Hr. *Schrader*: „Sein Verhalten (des Extractivstoffes) gegen die atmosphärische Luft und seine Auflöslichkeit nähern ihn etwaa dem Zucker, nur durch die Gährung und durch die Production derselben wird dieser wieder von ihm getrennt." Ich muſs gestehen, daſs mir nicht beifällt, welches Verhalten des Zuckers gegen die atmosphärische Luft, dem das des Extraktivstoffes verglichen wird, Herr *Schrader* hier

Dazu kommt, dafs der sogenannte Extractivstoff die von Hrn. *Schrader* herausgehobene Erscheinung keinesweges allgemein und nicht zu jeder Zeit zeigt. *Bucholz* bemerkt (Taschenbuch für Scheidekünstler u. s. w. 1811. S. 39 f.) von dem, auch durch *Schrader* untersuchten, der Seifenwurzel ausdrücklich, dafs er auch nach 6maligem Abdampfen der sehr verdünnten Auflösung *keine Spur* Pulveriges absetzte. Mir hat es in diesem und in andern Fällen eben so scheinen wollen, und Hr. *Schrader* wird sich erinnern, wie gerade diese Beobachtung die Veranlassung war, dafs ich ihn in Berlin um die Anstellung der in jener Abhandlung erwählten Versuche bat.

Herr *Schrader* gesteht in seiner Abhandlung selbst, dafs der Extractivstoff aus mehreren Pflanzen jene Eigenschaft nur in geringem Mafse besitze: aber, sagt er, dieses darf nicht auffallen, da auch die Metalle in sehr verschiedenem Grade oxydirbar sind. Ich mufs gestehen, dafs mir dieses Gleichnifs etwas gezwungen herbeigeholt scheint: denn in dem, was als *wesentlicher* Character eines Stoffs, oder einer Reihe von Stoffen, angesehen werden mufs, zeigt uns die Erfahrung sonst keine sehr grofse Abweichungen; und wenn daher die Oxydation, die Herr *Schrader* angenommen hat, ein wesentliches Kenn-

---

meynen mag. Was aber die Gährung betrifft, so ist gerade der von ihm ausgezeichnete Extractivstoff der Seifen- und der Entianwurzel der Weingährung fähig. In mehreren Gebirggegenden, z. B. im Salzachkreise, wird bekanntlich die Entianwurzel auf Branntwein benutzt. Hier fiele also vielmehr der Zucker mit dem Extractivstoffe ganz zusammen.

G.

zeichen des Extractivstoffes ist, so wird es höchst wahrscheinlich nur wenige Stufen derselben geben, und diese werden ohne Zweifel auch hier „pondere et mensura" von der Natur bestimmt seyn, so gut wie bei den Metallen u. s. w.

Aus einem andern Gesichtspunkte erscheint jenes Gleichnifs noch unpassender: allerdings zeigen die verschiedenen Metalle ein sehr verschiedenes Verhältnifs zu dem Sauerstoff; aber mit diesem Sauerstoff verbinden sie sich dann doch, wenn er ihnen auf angemessene Weise dargeboten wird, das Gold wie das Eisen, und es bildet sich nun die bestimmte Verhältnifsmenge von *Oxyd*. Der Extractivstoff dagegen ist, nach *Schrader*'s Angaben, aus allen Pflanzen zwar allgemein durch ein und dasselbe Mittel oxydirbar, (— es giebt keinen „edlen" Extractivstoff, wie edle Metalle; —) aber der aus der einen Pflanze unendlich weniger, als aus der andern; ja, was noch auffallender ist, ein und derselbe Extractivstoff ist im Anfange weit leichter oxydirbar und späterhin sinkt die Oxydirung bis zu einem Minimum herab! Etwas, wovon uns die Geschichte des Sauerstoffs meines Wissens noch kein Beispiel darbietet, und was das Ganze sehr verdächtig macht: denn ist einmal ein Stoff der Verbindung mit einem andern überhaupt fähig, warum geht dann nur ein Antheil davon diese Verbindung ein, obgleich sich dem Ganzen unbeschränkte Gelegenheit dazu darbietet? Ob das Erzeugnifs jener Oxydirung des Extractivstoffs in den verschiedenen Fällen verschiedene Verhältnifsmengen von Sauerstoff enhalte: dieses ist gar noch nicht zur Sprache gekommen, obwohl eigentlich dieser Punkt ins Auge zu fassen ist, wenn

von verschiedenen Graden der Oxydirbarkeit gesprochen wird, da das Uebrige sich nur auf schwerere oder leichtere Verbindbarkeit mit dem Sauerstoff bezieht, je nachdem er auf diese oder jene Weise dargeboten wird.

Doch das eben Gesagte betrifft nur ein Einzelnes. Weit mehr läfst sich im Allgemeinen erinnern. Man hat unsere jetzige Zerlegungsart gar sehr über die frühere erhoben. Ich zweifele indessen, dafs bei genauer Ansicht man sehr viel Grund dazu habe, und auf die meisten Pflanzen-Zerlegungen, die etwa nach *Hermbstädt*'s Anleitung angestellt sind, wird man mit gutem Gewissen das „mutato nomine de te fabula narratur" anwenden dürfen. Ist es nicht wirklich um unsere Pflanzen-Zerlegungen meistens ein gar sonderliches Ding? — Wenn wir in einen Mörser thäten einen Menschen, dann einen Pavian, weiter einen Tiger, hierauf ein Lamm u. s. w., sodann wieder ein Säugthier, einen Vogel und so weiter herab, stiefsen sie einzeln zu Brei und behandelten diesen dann mit Wasser, Alkohol, Aether u. s. w.: was würde dieses wohl geben? Es wäre vielleicht zu wünschen, von Hrn. *Vauquelin*, der in Zerlegung organischer Körper so Vieles gethan hat, eine Arbeit solcher Art angestellt zu sehen; denn durch die Vergleichung ihres Erfolges mit demjenigen, welchen wir auf andere Weise erhalten, würde sie uns einen Mafsstab geben, für unser Verfahren mit den Pflanzen, das viel besser doch in der That nicht ist, als ich gleichnifsweise anführte, wenn man auch die Verschiedenheit zwischen Thier und Pflanze in Anschlag bringt.

Ich will hiemit nicht sagen, dafs das jetzt im Allgemeinen gewöhnliche Verfahren bei der Analyse der Pflanzen und Pflanzentheile nicht nützliche Resultate gewähren könne, z. B. für die Pharmacie und Therapie, die Branntweinbrennerei, Gerberei u. s. w. eben so wenig will ich bestreiten, dafs es mit in den Untersuchungsprozefs eingehen könne, so gut, wie dieses jetzt bei der trocknen Destillation, oft auf eine belehrende Weise, der Fall ist. Auch ist leicht einzusehen, dafs in den meisten Fällen nicht wohl ein anderer Weg möglich seyn wird.

Ich wünschte durch das Gesagte nur, zu der bei Vielen nicht sehr lebendigen Erkenntnifs zu bringen, was man an dem jetzt gewöhnlichen Verfahren eigentlich hat, wenn man es so dürr und dürftig anwendet, wie etwa *Hermbstädt's* Werk dazu Anleitung giebt. Es ist einleuchtend, dafs bei solcher Behandlung eines organischen Körpers, der in verschiedenen Gefäfsen verschiedene Stoffe führt, während dieser Behandlung schon, eine mehrfache Reaction in demselben eintreten kann, mancherlei Verbindungen und Trennungen vorgehen müssen, von welchem Allem wir nichts gewahr werden. Nichts anderes, als dieses, kann der Grund seyn, dafs wir von demselben Körper zum Theil sehr abweichende Resultate erhalten, je nachdem der Gang bei der Zerlegung dieser oder ein anderer war, wie davon auch Hr. *Berzelius* in der vorstehenden Abhandlung ein Beispiel anführt. Dazu kommt, dafs selbst das Wasser, der Weingeist u. s. w. besonders wenn sie in der Wärme und unter Zutritt der Luft wirken, keinesweges immer blos leidend sich verhaltende Auflösungsmittel sind, wie Viele noch glauben, etwa,

weil die damit behandelten Körper nicht braun und schwarz werden und brenzlich riechen; es kommt weiter dazu die so ungemein große innere Beweglichkeit und Veränderlichkeit des organischen Stoffs, wovon die neuere Zeit uns so auffallende Beispiele gegeben hat, und die um so mehr in Betracht gezogen werden muß, da sich auch gezeigt hat, daß Stoffe von sehr verschiedenen Eigenschaften in den Verhältnißmengen, ihrer ganz gleichen Grundstoffe auf eine wenig oder kaum merkliche Weise von einander abwichen, so daß ihre Verschiedenheit nur von der Bestandweise jener Grundstoffe, ihrer Begeistung, oder wie man sich die Sache vorstellen mag, abhangen konnte.

Stellt man also die Zerlegung der Pflanzen nicht blos zu einem technischen Zwecke an, sondern will man durch sie auch einen wissenschaftlichen erreichen, soll sie uns Blicke thun lassen in das innere Leben einer Pflanze, uns Aufschlüsse geben über Pflanzenwachsthum überhaupt, über die Erzeugung- und Umwandlungsprozesse der verschiedenen Stoffe in einzelnen Pflanzen, und in ganzen Geschlechtern und Familien, so muß man sich nach Mitteln umsehen, durch welche die angeführten Unvollkommenheiten der Zerlegungsmittel wenn nicht gehoben, doch möglich unschädlich gemacht, und ihrem Einflusse nach geschätzt werden können.

Dazu giebt es mehrere Wege, und auf jeden haben wir, zum Theil schon seit längerer Zeit, einzelne schöne Erfahrungen gesammelt, die leider zu wenig benutzt werden. Der erste ist, daß man bei der chemischen Analyse die Naturgeschichte der Pflanzen zu Hülfe nimmt, d. h. sich bei derselben

von physiologischen Rücksichten leiten läſst, und bei der einzelnen Pflanze immer den in den ganzen Geschlechtern und Familien ausgesprochenen Character ins Auge faſst, und die besondere Wirksamkeit der Zerlegungsmittel darnach zu beurtheilen und zu schätzen sucht. Deſshalb müssen dann immer *vergleichende Reihen* von Zerlegungen angestellt werden, nicht nur von mehreren Pflanzen aus derselben Familie und verwandten aus andern angrenzenden, sondern auch mit einer und derselben Pflanze in verschiedenen ausgezeichneten Wachsthumsperioden, um aus dem Erscheinen, dem Verschwinden der verschiedenen Stoffe, den etwaigen Abänderungen eines und desselben in den verschiedenen Abschnitten des Pflanzenlebens Schlüsse über ihre Bildung und Umbildung ziehen zu können. Sehr wichtig ist hier auch der noch wenig beachtete Gegensatz zwischen dem unterirdischen und oberirdischen Theile der Pflanze, für dessen groſse Wirksamkeit in dem Assimilirung- und Secretionsprozesse der Pflanzen mehrere Erfahrungen sprechen. Ausgezeichnete Arbeiten, in diesem Sinne unternommen, haben wir aus *Kielmeyer's* Schule erhalten, und sie zeigen uns, was hierin für die Wissenschaft gewonnen werden könnte, wenn zu Untersuchungen von Pflanzen auſser der Geübtheit im Experimentiren und der Kenntniſs des hierauf und auf die Sache selbst sich beziehenden Details auch jene Rücksichten genommen würden.

Der andere, mit dem vorigen zu vereinigende, Weg ist, daſs wir bei den zerlegenden Untersuchungen von Pflanzen sorgfältiger auf die Erfahrungen achten, deren die Chemie über die Umbildung der verschiedenen Pflanzenstoffe in einander und Zurück-

bildung aus einander uns schon viele hat machen lassen. Diese Erfahrungen müssen uns bei den im vorigen Absatz erwähnten Beobachtungen und den daraus zu ziehenden Folgerungen einerseits leiten, eben so wohl, wie anderseits die bei Untersuchungen gedachter Art wahrgenommenen Erscheinungen als Kriterien jener Erfahrungen oder wenigstens der Richtigkeit ihrer Ansicht dienen; auch uns Winke zur Erweiterung unsers Wissens über diesen Gegenstand geben können, nicht nur in Hinsicht auf Stoffe, über deren eigentliche Bildung wir noch nichts wissen, sondern auch in Hinsicht auf den verschiedenen Gang, den die Natur nach den Umständen bei Bildung eines und desselben Stoffes nimmt, was wahrscheinlich der Grund von dem Dunkel ist, das so manche dieser Vorgänge noch umhüllt. Für diesen Gesichtspunkt hat uns *Wahlenberg* in seiner schönen Abhandlung über den Sitz der nächsten Bestandtheile der Pflanzen (Gehlen's Journ. f. Chem., Phys. u. Min. Bd. 8. S. 92 fg.) eine Grundlage gegeben, die es wohl verdient, daſs wir weiter darauf fortbauen. Wir würden hierin sicher groſse Fortschritte machen, wenn die erwähnten Erfahrungen über die Umbildung der Stoffe sich nicht so oft blos nur darauf beschränkten, daſs diese Verwandlung vor sich gehe, sondern auch die Art und Weise dabei, so wie Werth und Bedeutung derselben in dem Pflanzenernährungs-Prozeſs, bekannt wären, und hierauf vorzüglich müssen sich künftig unsere Bemühungen richten. Viel Licht in dieser Hinsicht, und über den Werth der gewöhnlichen Pflanzen-Zerlegungen, würden wir auch erhalten, wenn man Untersuchungen anstellte über die Wirkung der einzelnen reinen

[illegible] auf einander, wenn sie zu zwei und [illegible] unter mannigfaltigen bestimmten Umständen [illegible] Reaction gesetzt und ähnliche Prozesse damit [illegible]geführt würden, wie sonst in den Analysen [illegible]. Aus Untersuchungen dieser Art würden [illegible] ohne Zweifel eben so viel, wenn nicht mehr, Belehrung ziehen, als aus der Prüfung der einzelnen Stoffe mit vielen und vielerlei Reagentien.

Ein dritter, bisher noch nicht betretener, und auch wohl nur in einzelnen Fällen zu gehender, Weg wäre, daſs man sich bemühete, die verschiedenen Säfte einer Pflanze aus den verschiedenartigen Gefäſsen besonders aufzufangen und sie dann sowohl für sich, als vorzüglich in ihrer Wirkung auf einander, zu untersuchen. Bei den Fortschritten, die wir in der Kenntniſs des innern Baues der Pflanzen gemacht haben, lassen sich sowohl wichtige Aufschlüsse erwarten, wenn man diesen Weg auch nur bei wenigen Pflanzen einschlagen und weit genug verfolgen könnte. Denn man sollte zunächst doch auch mit den Mitteln zu arbeiten suchen, deren die Natur selbst sich in ihren Prozessen bedient; und daſs daraus viele Belehrung zu ziehen sey, wenn wir es auch nicht unter dem Einflusse des Lebensprinzips zu thun vermögen, zeigen uns einige Untersuchungen dieser Art mit thierischen Secretionen, die wir ebenfalls aus *Kielmeyer's* Schule erhalten haben.

Es ist bei einigen Nachdenken leicht einzusehen, daſs auch in irgend einer blos technischen, (z. B. pharmaceutischen, therapeutischen u. s. w.) Hinsicht angestellte Analysen ihrem Zweck mehr entsprechen werden, und oft um so besser, wenn und je mehr sie die in den beiden vorletzten Absätzen entwickel-

ten Rücksichten nehmen; und daſs, wo man diese gar nicht nimmt, die Arbeit nicht blos weniger fruchtbringend ist, sondern Miſsgriffe in derselben, und grobe, sehr oft unvermeidlich sind. Aus diesem Gesichtspunkte will ich noch einige Bemerkungen machen über Anleitungen zur Ausführung von Analysen, wie man in der neuern Zeit mehrere gegeben hat. Bei Abfassung einer solchen Anleitung hebt man einen einzelnen Gegenstand heraus aus dem Ganzen, um ihn aus einem bestimmten Gesichtspunkte zu bearbeiten. Nun scheint mir Idee und Zweck eines solchen Beginnens zu erheischen, daſs man auch Alles zusammenfasse, was aus diesem bestimmten Gesichtspunkte auf den Gegenstand Bezug hat. Man sollte daher, meyne ich, in einem Werke dieser Art zuvörderst finden Bemerkungen über das Wesen der Analyse überhaupt, dann über das Besondere und Auszeichnende der Analyse z. B. der Pflanzen; man sollte gehandelt sehen von den verschiedenen Zwecken, die bei der Analyse der Pflanzen stattfinden können, und den Rücksichten, die nach diesen verschiedenen Zwecken zu nehmen sind; es sollten ausführlich entwickelt seyn die Schwierigkeiten, die in der Natur der Sache liegen, und welche die Erfahrung uns darin bisher hat wahrnehmen lassen, nebst den Mitteln, sie zu überwinden, oder wenigstens ihren nachtheiligen Einfluſs zu mindern; es müſste sorgfältig gesammelt und aus dem bestimmten Gesichtspunkte verarbeitet seyn, was die Chemie über die Aufeinanderwirkung der verschiedenen Pflanzenstoffe, ihre Veränderung und Umbildung unter bestimmten Umständen gelehrt, und was sich in wirklich angestellten guten Analysen in dieser Hin-

sicht, und über die Mittel, die wahre Gestalt unter den proteusähnlichen Verwandlungen zu erkennen, Merkwürdiges gezeigt hat; es müſste auch bei der Schilderung der Eigenschaften der einzelnen Stoffe der bestimmte Zweck mehr im Auge behalten werden, die Schilderung daher durch weg *vergleichend*, die Schattirungen in dem Verhalten verschiedener Stoffe zu einem und demselben Reagens herausgehoben, nicht das Verhalten nur so glatte hingestellt und z. B. von einem halben Dutzend blos gesagt seyn, sie verbinden sich mit Kali, lösen sich darin auf, u. s. w. Kurz: man müſste finden, was aus dem Begriff der Sache flieſst und was man nicht findet. Sollte man sagen, daſs Alles dieses nicht in eine solche Anleitung gehöre, sondern als aus der allgemeinen Chemie bekannt vorauszusetzen sey, so würde ich bitten, eine so besondere Einbildung zu rechtfertigen; und dann hätte ich zu bemerken, daſs nicht die Starken der Hülfe bedürfen, sondern die Schwachen Und wenn man diesen zutraut, daſs sie alles vorhin Geforderte sich zu vergegenwärtigen im Stande sind, so darf man völlig sicher seyn, daſs sie dieses eher noch bei dem zu thun vermögen werden, was man ihnen bisher vorzusagen beliebt hat, und daſs sie dann *solche* Anleitungen und papierne Laboratorien (*steinerner* thut es wohl Noth!) recht gut entbehren würden.

Neues
unmittelbares, krystallinisches Princip,
welchem die
Cocculusschale des Morgenlandes (la Coque du Levant) seine giftige Eigenschaft verdankt.

Vom

Hrn. P. F. G. BOULLAY.

(Aus den Annales de Chemie Bd. 80. S. 209 übers. von Profess. *John.*)

Man hat den Namen Cocculus officinarum, cocc. indicus, etc. der Frucht des Menispermum cocculus, eines vielblätterige Blumen tragenden Baumes, gegeben, welcher zur Dioecia Dodecandria gehöret, und in Ostindien einheimisch ist. Diese sphärische schwärzliche, äufserlich runzlichte Frucht, besteht aus einem holzigen Samengehäuse, welches einem dem Anscheine nach emulsionartigen Samen zur Umgebung dient.

Es ist bekannt, dafs diese Samen vorzüglich zum Abtreiben der Würmer dienen, und dafs man ihn bei einem sträflichen Mifsbrauch, zur Erlangung eines reichlichen Fischfangs anwendet. Aber aufser der daraus entspringenden Zerstörung einer grofsen Menge Fische, ertheilt diese Substanz ihnen giftige

[illegible], und macht sie zu einem wahren Gifte [illegible] Menschen und Thiere, welche daraus ihre Nahrung [illegible]reiten.

Auf Ansuchung des Hrn. Prof. Chaussier habe ich die Körner des Menispermum cocculus analysirt und bei dem Bestreben die Natur ihres giftigen Princips zu erforschen, bin ich dahin gelangt, es rein und isolirt zu erhalten; während dieses in einem sehr hohen Grade die giftigen Eigenschaften der ganzen Körner besitzt, kann das concrete Oel, eine eiweissartige Materie und eine sie begleitende farbige Substanz ohne alle Gefahr innerlich genommen werden *).

Um aus der Schale das giftige Princip zu erhalten, und es rein darzustellen, läſst man den vom Mark befreiten Samen in einer hinreichenden Quantität Wassers sieden; die filtrirte Abkochung wird durch essigsaures Blei zersetzt, aufs Neue filtrirt und vorsichtig bis zur Extractconsistenz verdunstet. Die auf diese Weise erhaltene Extractgattung wird in 40 gradigem Alkohol aufgelöst, und die Flüssigkeit nochmals verdunstet; man wiederholt diese Operation solange, bis der Rückstand der Verdunstung sowohl in Alkohol als Wasser völlig auflöslich ist. In diesem Zustande enthält der Rückstand die giftige Materie, welche an einem Theile gelben Farbstoff gebunden ist. Das Wasser bemächtiget sich dersel-

*) Ich werde ungesäumt die ausführliche Analyse des Menispermum Cocculus bekannt machen; ich werde meine Erfahrungen vervielfältigen, um den neuen und interessanten Stoff, welcher der Gegenstand dieser Materie ist, recht genau kennen zu lernen.

ben auflöslichen färbenden Theile, und bewirkt die Absonderung einer Unze kleiner Krystalle, welche am Boden des Gefäfses sich anlegen. Man mufs sie mit einer neuen Quantität Wassers abwaschen, und mit Alkohol reinigen.

Die characteristischen Kennzeichen dieser neuen Substanz sind:

1) Eine völlig weifse Farbe und Aehnlichkeit mit einen Salze. Sie krystallisirt in 4seitigen Prismen.

2) Eine fürchterliche Bitterkeit.

3) 100 Theile siedenden Wassers lösen 4 Theile davon auf, die Hälfte scheidet und krystallisirt sich während dem Erkalten wieder heraus. Diese wässerige Solution verändert weder das Lackmuspapier, noch die Veilchentinctur. Unter allen angewandten Reagentien wirkte keines auf sie.

4) Der Alkohol von 0,810 spec. Gewicht löset $\frac{1}{5}$ seines Gewichts von dem giftigen krystallisirten Princip auf, ein wenig Wasser fället die alkoholische Auflösung, eine noch gröfsere Menge Wassers macht den Niederschlag verschwinden.

5) Der 0,700 haltige Schwefeläther löset nur 0,4 davon auf. Wenn aber der Aether weniger rectificirt ist, so nimmt er eine gröfsere Menge auf.

6) Das Oliven und süfse Mandelöl lösen diese bittere Substanz weder in der Kälte noch in der Wärme auf; das flüchtige Terpentinöl übt gleichfalls keine Wirkung darauf aus.

7) Schwache Schwefelsäure wirkt nicht auf sie; die concentrirte Säure löst sie auf und nimmt eine gelbe Farbe an; in der Wärme verkohlt und zerstört sie dieselbe.

8) Die Salpetersäure löset sie in der Kälte ohne Gasentbindung auf; die Auflösung hat eine gelbe Farbe. Mittelst Wärme verwandelt diese Säure sie in Kleesäure. Die Operation erfordert 16 bis 18 Theile Salpetersäure.

9) Die Salz-, oxydirte Salz- und schwefelige Säure haben keine Wirkung auf die bittere Materie.

10) Die Essigsäure löset sie mit Leichtigkeit auf. Das neutrale kohlensaure Kali fället sie unverändert.

11) Die mit 10 Theilen Wasser verdünnte Kali- und Natronauflösung, so wie das flüssige Ammonium bewirken sehr gut die Auflösung.

12) Geschmolzenes Kali, womit man sie zusammenreibt, ertheilt ihr eine gelbe Farbe, ohne daraus flüchtige alkalische Dämpfe zu entwickeln.

13) Diese Substanz brennt auf glühenden Kohlen, ohne zu schmelzen, ohne sich zu entzünden, unter Verbreitung eines weißen, haufigen, nach Harz riechenden Dampfes.

14) Man findet keine Spur von Ammoniak in den Producten der in offenem Feuer angestellten Destillation. Es bildet sich wenig Wasser und Gas, im Verhältniß zu der Menge leichter glänzender Kohle und dem brenzlichen gelblichbraunen, die Nase sehr reizenden, und sehr sauren Oels, welches in die Vorlage übergeht *).

Die krystallisirte Substanz, deren Hauptcharaktere ich so eben beschrieben habe, scheint mir keine Analogie mit denjenigen zu haben, welche die Chemie bisher ausgeschieden oder gebildet hat: und

*) Es bildet sich folglich Oel und eine Säure. *John.*

enn sich auch einige Eigenschaften finden, welche
nigen unmittelbaren Pflanzenbestandtheilen eigen-
ümlich sind, so weicht sie durch andere wesentli-
e und besondere Charactere doch davon ab.

*Ihre Fähigkeit zu krystallisiren, ihre unerträg-
he Bitterkeit, ihre große Auflöslichkeit in Alko-
l, in Essigsäure, und ihre Unauflöslichkeit in
elen sind besonders merkwürdig.*

Man hat den Namen *bitter*, oder Bitterstoff Sub-
nzen gegeben, welche in einem sehr hohen Grade
esen Geschmack besitzen. So sagt man z. B. Wel-
rs und Braconnots Bitterstoff. Man könnte mit
mselben Namen, und selbst vorzugsweise diese
ttere, giftige, krystallinische Substanz bezeichnen.
nterdessen hat sie wenig Aehnlichkeit mit einer
enge anderer ebenfalls bitter schmeckender Mate-
en, in welchen man sie wahrscheinlich nicht finden
ird. Ich mögte daher geneigt seyn zu glauben,
ſs die Bitterkeit kein Hauptkennzeichen sondern
ur ein Nebenkennzeichen abgeben könne, weil diese
igenschaft den durch ihre Gestalt und chemische
igenschaften ganz entgegengesetzten Körpern zu-
leich angehört *).

*) Da auch ich dieser Meinung bin, so muſs ich bei dieser Gelegenheit auf einen Irrthum aufmerksam machen, worin Herr Grindel zu Dorpath ohne mein Verschulden gefallen ist. In seinem Jahrbuche auf das Jahr 1810. Th. 2. p. 108. „über die Bestandtheile der Chinarinde" heiſst es: p. 113. „Was Parmentier, Payſse, Dechamp und ich, (Grindel) China- oder Caffeesäure nannten, wird von einigen Chemikern, namentlich *Thomson*, *Schrader*, *John*, *Giese* u. a. Bitterstoff genannt. Namen ändern hier nichts,

Damit aber das bittere Gift eine schickliche Stelle erhalten mögte, so bemühte ich mich einen Namen zu bilden, welcher zur Unterscheidung dienen

---

wir meynen Alle eines und dasselbe." ferner p. 115. „Mit dem Namen Gallussäure, Tannin, Chinasäure u. a. bezeichne ich nur Modificationen desjenigen, was sich aus dem Pflanzenkörper dem Wasser mittheilt. Die Namen sind mir übrigens gleich. Wenn aber nach Schrader der Extractivstoff die Lackmustinctur röthet, so ist jeder Extractivstoff sauer, warum denn nicht Kaffee- oder Chinasäure? u. a." Um nicht durch weitläufige Discussionen langweilig zu werden, will ich hier blos einige Erörternngen beibringen, welche mich betreffen. Fürs erste weifs ich nicht, wann und wo ich China- und Caffeesäure mit dem Namen Bitterstoff bezeichnet hätte. Hiezu ist gar keine Veranlassung vorhanden und weit davon entfernt, habe ich schon im Jahr 1808 in dem 13ten Th. meiner chem. Unters. gegen die Annahme eines Bitterstoffes gesprochen, da der bittere Geschmack nur eine Eigenschaft eines Stoffes z. B. des Extractivstoffes ist. — Fürs andere habe ich in dem dritten Bande meiner Analysen hinlänglich bewiesen, dafs die Chinasäure Eigenschaften besitzt, welche sie von allen anderen Säuren auszeichnet, (von denen ich hier nur bemerken will, dafs der Tannin der Chinarinde das Eisen fället, die Chinasäure aber die Eisenauflösung gar nicht verändert,) und zugleich eine grofse Anzahl von Verbindungen, welche sie mit den Basen eingeht, angeführt. Sie kann weder eine Modification der Caffeesubstanz, noch des Extractivstoffes seyn und demnach sind wir in unseren Meinungen noch ziemlich von einander entfernt. Ich darf endlich nicht bezweifeln, dafs dieser geschickte Chemiker durch einige genaue Versuche, oder noch sorgfältige Prüfung meiner angeführten Beweise sich leicht von seinem Irrthum überzeugen wird. Die Caffeesubstanz scheint sich an den Gerbestoff der Fieberrinden und den der jungen Nadelhölzer anzu-

könnte; ich suchte zugleich den Geschmack und die giftige Eigenschaft anzudeuten; der Ausdruck *Picrotoxine*, welchen ich dem Urtheile der Gelehrten unterwerfe, schien mir geeignet, dem beabsichtigten Zweck zu entsprechen.

schliefsen. Den Extractivstoff, ungeachtet es in der That scheint, dafs unmerkbare Uebergänge desselben in jenen vorkommen, mufs ich nach meinen Versuchen als einen selbstständigen näheren Pflanzenbestandtheil betrachten, der keineswegs saure Eigenschaften besitzt. Höchst wahrscheinlich ist der Extractivstoff nie von einer freien Säure frei, und daher entsteht die Röthung des Lackmuspapiers. Schon in meiner Analyse des Orleans, welche im Magazin der Gesellschaft naturforschender Freunde zuerst abgedruckt wurde, habe ich gezeigt, dafs wenn man ihn mit einem Körper verbindet, der die Säure absorbirt, jene Eigenschaft nicht mehr stattfinde. Fände sich aber eine Substanz, welche das Vermögen, Lackmuspapier zu röthen, an und für sich besäfse: so darf man auch erwarten, dafs noch andere Eigenschaften sie von dem Extractivstoff unterscheiden werden.

Einige Bemerkungen über Vorbeugungsmittel gegen ansteckende Krankheiten.

(Aus einem Briefe an den Herausgeber.)

Vom Akademiker GEHLEN.

— Der für die Wissenschaft wie für seine Freunde so schmerzliche Tod *Vogel's* veranlafst mich, Ihnen einige durch die Begebenheiten des Tages in mir erregte Betrachtungen über die *sauren Räucherungen* mitzutheilen. Die verschiedenen Arten derselben, die Weise sie anzuwenden und die Beispiele von ihrer Wirksamkeit sind durch die bisherigen Verhandlungen so bekannt, dafs es langer Zusammenstellungen davon wohl weniger bedarf, als einer Kritik der bisherigen Erfahrungen von ihrer Wirksamkeit und Unwirksamkeit. Diese mufs natürlich aus dem ärztlichen Gesichtspunkte angewandt werden, und es ist sehr zu wünschen, dafs sie uns von Jemand, der die dabei nöthigen Rücksichten zu nehmen weifs, gegeben werde. Was ich Ihnen sagen will, betrifft nur die chemische Seite des Gegenstandes.

Ist Ihnen hier nicht auch die grofse *Einseitigkeit* der Ansicht aufgefallen, mit welcher man in Wahl und Anwendung der Vorbeugungsmittel zu Werk gegangen ist? Diese Einseitigkeit wird freilich nicht befremden, wenn man auf den Ursprung und die erste Anwendung der sauren Räucherungen *) durch den Chemiker *Guyton* zurückgeht. Indessen mufs man zugeben, dafs wohl kaum ein allgemeiner wirksames Mittel, als z. B. die oxydirte Salzsäure, gefunden werden könne, wenn von dem Gesichtspunkte ausgegangen wird, dafs die Ansteckung durch substantielle Miasmen bewirkt werde, welche in die Luft übergegangen sind, durch deren Reinigung von denselben, vermittelst jene Miasmen zersetzender Räucherungen, die Ansteckung verhütet würde.

Die Geschichte der ansteckenden Krankheiten zeigt aber, dafs diese Ansicht viel zu beschränkt ist, und darin viele Erscheinungen, die sich in denselben zeigen, nicht in Rechnung gebracht sind. Hiervon ausgegangen, und von den verschiedenen Gestalten, welche jene Krankheiten annehmen, so wie von der verschiedenen Art, wie die Systeme des Körpers in verschiedenen Fällen angegriffen sind, mufs man es sehr wahrscheinlich finden, dafs die sauren Räucherungsmittel bei gröfserer Aufmerksamkeit nach ihrer verschiedenen Natur auch Eigenthümlichkeiten zeigen werden, wegen welcher das

*) Nämlich der mit *Mineralsäuren*. Denn die Räucherung mit *Essig* ist sehr alt, und vermuthlich wurde G. durch diese auf die mehreren Umständen (wie in der Kirche zu Dijon) angemessnere mit Salzsäure u. s. w. geleitet. G.

eine vor dem andern in bestimmten Fällen Vorzüge hat; und daſs unter diesen Fällen auch solche seyn könnten, wo eine desoxydirende Säure, wie die schwefelige, (deren Anwendung im Groſsen sehr leicht wäre,) dienlicher seyn würde, als die oxydirenden *).

Für noch wahrscheinlicher sollte man es, meyne ich, halten, daſs es Fälle geben werde, in welchen saure Räucherungen unwirksam, (wie schon behauptet worden ist und selbst nachtheilig und diesen gerade entgegengesetzte, nämlich *alkalische* (durch Erwärmung eines schwach angefeuchteten Gemenges von Salmiak und Kalk etwa,) angezeigt sind; überhaupt Fälle, in welchen auf verschiedene Art angewandte alkalische Substanzen von wohlthätigem Einflusse sind. Auch wissen Sie, daſs *Mitchill* — mit gleicher Einseitigkeit — den Gebrauch der Säuren ganz verwirft, und dagegen alles Heil von alkalischer Lauge erwartet, die sein acide septique — nach ihm der Grund ansteckender Krankheiten — einsaugen soll. Daſs er Erfahrungen für sich hat, laſst sich nicht läugnen: Sie dürfen Sich nur, statt aller, an den bewährt gefundenen Nutzen des frischen Ausweiſsens mit Kalk erinnern. Bekanntlich sind frisch getünchte Zimmer Gesunden zuwider und werden

*) Abgesehen davon, daſs die Anwendung nicht so allgemein seyn könnte, müſste man unter den Säuren von dem rauchenden Wesen der Nordhäuser Vitriolsäure, durch gelindes Erhitzen derselben in den Zimmern entwickelt, groſse Wirkung erwarten. Meiner Erfahrung nach sind diese Dämpfe, wenn sie nicht etwa zu dicht sind, nicht beschwerlich.
G.

für nachtheilig der Gesundheit geachtet; es könnte aber wohl unter den ansteckenden Krankheiten solche geben, wo die Kranken sich in neu getünchten Zimmern eben so erleichtert, erfrischt, fühlen, wie *van Stipriaan-Luiscius* von der Räucherung mit oxydirter Salzsäure erzählt (N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 612.), oder wie bei Lungensüchtigen, wenn sie sich in Kuhställen aufhalten.

Von Einem Mittel mögte ich grofse Wirksamkeit erwarten, nämlich vom *Feuer*. Man müfste in den Krankensälen grofse Kohlenbecken in Glut erhalten, welche mit Kohlen genährt würden, die man aufser den Sälen in Brand gesetzt hätte. Man könnte auch, besonders, wenn etwa das Hospital in einer Kirche errichtet ist, wirkliches Flammenfeuer unterhalten, aus gut getrockneten dünnen Hobelspänen, die unter Zurichtungen verbrannt würden, dafs sie sich völlig verzehrten, ohne Rauch zu erzeugen. Sie sehen leicht ein, dafs es mir nicht etwa um die erzeugte Wärme zu thun ist, sondern um das Feuer, die Flamme, als solche. Nicht zu gedenken der Wirkung des Feuers an sich, müssen Sie die starke und weit verbreitete Bewegung, das Wogen und Zittern der Luft über einem mit glühenden Kohlen gefüllten Ofen, (das gegen helles Tages- oder Sonnenlicht leicht wahrzunehmen ist.) bemerkt haben, um ebenfalls zu dem Glauben gebracht zu werden, dafs hier wohl Prozesse entstehen können, die in erwähnter Hinsicht von grofsem Einflufs seyn müssen.

Täuschen mich Erinnerungen nicht, so hat man auch in einigen Gegenden an Orten, wo ansteckende Fieber herrschten, grofse Feuer auf freien Plätzen unterhalten.

Ich weiſs nicht, ob Sie glauben werden, mich hier auf die nachtheilige Wirkung aufmerksam machen zu müssen, die das Verbrennen von Kohle oder gar Holz nach der gewöhnlichen Meinung hervorbringen. Es ist mir sehr wohl bekannt, daſs man z. B. bei der Warnung, keine Kohlentöpfe in kalte Schlafzimmer zu nehmen, seit *Lavoisier* fast immer noch hinzusetzt, daſs nicht etwa nur *dampfende* Kohlen, wie man gedacht hatte, sondern glühende Kohlen überhaupt, wegen der durch sie gebildeten unathembaren Kohlensäure, nachtheilig seyen. Ich muſs Ihnen aber gestehen, daſs es mir scheine, man sey hier zu weit gegangen und habe, indem man die Sache ganz handgreiflich zu erklären glaubte, einseitig sehr wesentliche Umstände übersehen und erste der richtigen Ansicht entrückt. Man dachte z. B. an den sehr einfachen Umstand nicht, daſs die Menge von Kohlensäure, die aus den Kohlen, wenn sie auch vollständig verbrannten, entstehen konnte, gegen den Luftraum des Zimmers in den meisten Fällen nicht so bedeutend war, daſs die Luft dadurch tödtlich werden konnte. Ihr Bruder, der Professor in Königsberg, ist nun auch durch Gegenden gekommen, wo er auf dem Lande, besonders in dem groſsen Zimmer des Wirthshauses, die groſsen Kohlenbecken aus Lehm auf dem Boden in der Mitte des Zimmers bemerkt haben wird, welche ungefähr 1½ bis 2 Fuſs im Durchmesser und 1 Fuſs Höhe haben, und die im Winter, besonders zu Nacht, mit Kohlen aus den dortorts gewaltigen Oefen nach dem völligen Ausbrennen des Holzes vollgefüllt werden, die man darin verglühen läſst. Ich habe selbst mehrmals auf Reisen in der Nähe eines solchen

„brasero“ auf Streu geschlafen und mich dabei vollkommen wohl befunden.

Es ist noch ein Dunkel über den Fällen, in welchen in die Schlafzimmer genommene Kohlentöpfe tödlich wurden. Mir ist es wahrscheinlich, daſs sich in solchen Fällen durch Nebenumstände wirklich ein giftiges Miasma bildete, dem ein Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffoxydul zum Grunde lag. Wer häufig Holzkohlen gebraucht, dem werden öfters die besondern mannigfaltigen Gerüche aufgefallen seyn, welche sie beim Anbrennen von sich geben, die bei denselben Kohlen zu verschiedenen Zeiten verschieden sind und auch nicht immer stattfinden, ohne daſs man doch im eintretenden Fall eine ihnen selbst fremde äuſsere Ursache des Geruchs bemerkte. Auch sprechen für diese Ansicht die Erstickungsfälle von zu frühem Verschlieſsen des Ofens vor völligem Ausbrennen des Holzes. Mir ist noch immer eine ähnliche Gefahr in lebhaftem Andenken, in welcher ich selbst mich als Student in Königsberg einmal befand. Eines Nachmittags auf dem Eise gewesen, hatte ich beim Schlafengehen die naſsgewordenen leinenen Strümpfe in die Ofenröhre gelegt. Gegen Morgen war, dieſsmal über die Gebühr, Feuer in dem Ofen gemacht und die Strümpfe brannten an. Ich erwachte ganz betäubt, in dem höchsten Unbehagen, durch das Bewuſstwerden der Gefahr noch so viel Kraft erlangend, mich aus dem Bette aufzuraffen und das Fenster zu suchen. Wäre, was hier gegen die Zeit des Erwachens geschah, nach dem Einschlafen erfolgt, so würde ich wahrscheinlich nicht wieder erwacht seyn; denn es scheint der *Schlaf selbst* auf den Erfolg Einfluſs zu haben, und

durch ihn etwas tödtlich zu werden, dessen der wachende Mensch, blos durch das Wachen, sich wohl erwehrt hätte. Wären die Strümpfe mit heller lichter Flamme in dem Zimmer *ver*brannt, so würde nichts davon zu merken gewesen seyn; mühsam nur *an*brennend aber wollten sie Unheil stiften. —

Die *Kohlen* dürften, nach *Döbereiner's* Beobachtungen, als luftreinigendes Mittel auch anwendbar seyn. Ihre Wirksamkeit muſs man aber, ihrer Natur nach, für viel beschränkter achten, als die der ausdehnsamen Säuren, des Ammoniums u. s. w.; auch die Wirkung für weit weniger kräftig. Dann würde ferner ihre Anwendung im Groſsen mit vielen Ungelegenheiten verknüpft und sehr oft selbst nicht die nöthige Menge davon zu haben seyn, auch, so lange sie nicht etwa in irgend einem Fall ein allein wirksames Mittel wäre, zu kostbar ausfallen.

Nachschreiben des Herausgebers.

Der Leser wird das so eben hier Mitgetheilte in Zusammenhang bringen mit Bd. 5. S. 522. wo von Moscatis Ansicht der Miasmen die Rede war. Die gröſste Schwierigkeit in Hinsicht auf Wahl der Zerstörungsmittel für dieselben liegt in unserer Unbekanntschaft mit deren Natur. Moscati betrachtet sie als thierische in der Luft schwebende Theile. Ich will aber bei dieser Gelegenheit auch die Theorie eines russischen Gelehrten erwähnen, welche dieser schon vor einigen Jahren im Franzbade mir in mündlicher Unterhaltung mitzutheilen die Güte hatte, die er aber auch schon offentlich, wenigstens in Vorlesungen

aussprach. • Der russische Collegienrath Herr *Orlay* machte nämlich neuerdings wieder auf eine Gattung von Krankheiten aufmerksam, die er *zoonische* nennt und von Thieren veranlafst glaubt. Dafs (um die Läusesucht u. s. w. unerwähnt zu lassen) ganz entschieden auch bei der Krätze und bei gewissen Gattungen pestartiger Geschwüre mikroscopische Thiere wahrgenommen werden, ist bekannt; und so schwer es auch seyn mag zu bestimmen, ob diese Thiere Veranlassung oder Folge der Krankheit sind: so ist doch wohl kaum zu bezweifeln, dafs sie Verschlimmerung des Uebels bewirken. Die Tödtung derselben durch Gifte, oder Abhaltung ihrer Entstehung durch eben dieselben, betrachtet Hr. Orlay als Zweck der Räucherung mit ätzenden Stoffen, und hievon leitet er auch die Wirkung mehrerer Arzeneyen, oder äufserlich angewandter Mittel ab, die Gifte enthalten z. B., auch selbst der so gewöhnlichen Bleipflaster.

Da die thierischen in der Luft schwebenden Theile, welche Moscati als Miasmen betrachtet, gewifs bald der Aufenthaltsort mikroscopischer Thiere werden: so sieht man dafs beide Theorien sehr nahe verwandt sind, dafs aber die so eben mitgetheilte besser erklärt, warum selbst nicht ätzende Stoffe z. B. Campher u. s. w. vortheilhaft wirken.

Bei dieser Gelegenheit will ich die Frage aufwerfen, ob es nicht Miasmen giebt, von welcher Natur sie seyn mögen, die sich gegenseitig zerstören? Es ist bekannt, dafs durch Zusammenliegen der Kranken von einerlei Art in den Spitälern sich die Krankheit vermehrt. Daher läfst sich die Frage aufwerfen, ob nicht auch durch zweckmäfsige Verbin-

dung von Kranken entgegengesetzter Art in ein und demselben Saale die Krankeit sich vermindern werde? Wenigstens, da psychisch Kranke nicht leicht angesteckt werden, scheint hierin eine Andeutung zu liegen, dafs geflissentliche Einimpfung von Körperkrankheiten gewisse Seelenkrankheiten heilen könne. Zuletzt aber sind jedoch, auf empirischem Standpunkt, auch letztere als im Körper begründet anzusehen.

Indefs da hier von Vermeidung der Ansteckung überhaupt die Rede ist: so will ich noch an ein bekanntes Verwahrungsmittel vor Pest erinnern, an das Salben nämlich des ganzen Körpers mit Olivenöl. Dafs bei den Alten das Salben des Körpers zur Tagesordnung gehörte, ist bekannt und Plinius führt zu Anfang des 15. Buches seiner Naturgeschichte mehrere Zusammensetzungen wohlriechender Salben an. Wovon die Vorwelt schwelgerischen Gebrauch machte, das könnte vielleicht in Zeiten epidemischer Krankheiten heilsame Anwendung finden. Das *ceroma* der alten Fechter war, wie der Name sagt, eine Salbe aus Wachs und Oel, die wohl eben so gut wie reines Olivenöl gegen Pestansteckung benützt und vielleicht in Verbindung mit unserm bekannten Opodeldoc angewandt werden könnte.

Folgende Rathschläge eines sehr bekannten Arztes Herrn Kreisraths *v. Hoven* sind vorzüglich für diejenigen berechnet, welche sich in Spitälern den Ansteckungen auszusetzen haben. Nach seiner Erfahrung ist es zweckmäfsiger wo möglich einige Zeit nach Tisch, als vor Tisch in Spitäler zu gehen. Der Grund leuchtet ein; weil nämlich dann die einsaugenden Gefäfse minder thätig sind, als die aushauchenden. In eben dieser Beziehung ist auch der

erregender Mittel, z. B. guten Weins, vor und
·r Rückkehr von Orten, wo man Ansteckung
tet, zu empfehlen. Vor allem aber ist die
: Tugend des Mannes, der Muth, aus dem
seyn der Pflichterfüllung entsprungen, und
·aus hervorgehende lebendige Thatkraft, das
Mittel wie gegen geistige so gegen physische

Einige Nachträge
zu den
Versuchen und Beobachtungen
über
Brechung und Spiegelung des Lichtes,
p. 259 ff.

vom

Dr. SEEBECK.

1. Zusatz zu §. 45. Wenn die Sonne hoch im Meridian steht, so erscheint im einfachen schwarzen Spiegel, während er gegen N. gerichtet ist, der Glaswürfel in Fig. 9; wird aber der Spiegel gegen den östlichen oder westlichen Himmel gewendet, so sieht man im Spiegel nicht Fig. 8., wie man nach den Erscheinungen am Morgen oder Abend erwarten könnte, sondern die 9te Figur im Uebergange zur 8ten. Durch Drehen des Würfels kann man jedoch hier die 8te Fig. hervorbringen.

2. Einfache convexe und concave Spiegel von schwarzem Glase erzeugen gleichfalls die farbigen Figuren der Glaskörper, nur erscheinen sie verkleinert in den erstern und vergrößert in den zweiten.

3. Daſs auch einfache brechende Apparate die farbigen Figuren hervorbringen, ist §. 43 angeführt worden. Durch Brechung entsteht die entgegengesetzte Figur, von der durch Spiegelung in der gleichen Lage des Glases gebildeten, mit wenigen Ausnahmen, wo dann keine Figur durch Brechung erscheint.

4. Auch Metallspiegel bringen die §. 42 und 43 beschriebenen Erscheinungen hervor. Wenn ein einfacher Metallspiegel mit einem Glaswürfel auf die §. 43 angegebene Weise verbunden wird, so erscheinen genau dieselben Figuren, obwohl schwächer, wie in dem schwarzen Glasspiegel. Steht die Sonne in O. und ist der Apparat gegen W. gekehrt, so erblickt man im Spiegel Fig. 9. und gegen S. und N. Fig. 8.

Gewöhnliche belegte Glasspiegel verhalten sich wie Metallspiegel, nur ist die farbige Figur minder deutlich als in den trüberen, aus Kupfer und Zinn componirten Spiegeln.

5. Werden 2 Metallspiegel mit einander verbunden wie in §. 42 angegeben worden, ein Glaswürfel zwischen beide gehalten, und der Versuch im Freien um Mittag angestellt, so sieht man im zweiten Spiegel bei ungleichnamiger oder kreuzender Lage der Spiegel Fig. 8. und bei gleichnamiger Lage derselben Fig. 9., nach welcher Weltgegend auch der Apparat gerichtet werde. Die Metallspiegel verhalten sich also hier wie die schwarzen Glasspiegel. Anders ist es wenn die Sonne in O. oder W. steht. Sie befinde sich in W. und der Glaswürfel sey zwischen den Metallspiegeln befestigt, so sieht man, bei

Auszug

des

eteorologischen Tagebuchs

zu

St. Emmeran

in

Regensburg.

December, 1812.

Monats-Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	3 ½ F.	27″ 2‴, 75	9 A.	27″ 1‴, 88	27″ 2‴, 35
2.	4 F.	27 1, 70	11 A.	27 0, 23	27 0, 80
3.	11 F.	27 1, 46	3 F.	27 0, 35	27 1, 11
4.	9. 11 F.	27 2, 51	9 A.	27 1, 62	27 2, 10
5.	10 F.	27 1, 67	5 F.	27 1, 31	27 1, 48
6.	9 ½ A.	27 1, 76	5 F.	27 1, 29	27 1, 37
7.	10 ½ A.	27 5, 24	3 F.	27 2, 21	27 4, 00
8.	1 F.	27 5, 18	9 A.	27 1, 76	27 3, 77
9.	3 F.	26 11, 41	3 A.	26 7, 43	26 9, 15
10.	7 F.	26 10, 46	9 A.	26 6, 65	26 8, 59
11.	9 A.	26 11, 38	4 F.	26 9, 35	26 10, 34
12.	9. 11 F.	27 0, 32	10 A.	26 10, 83	26 11, 74
13.	1 F.	26 10, 28	8. 10 A.	26 8, 13	26 8, 89
14.	9. 11 F.	26 8, 01	5 A.	26 7, 56	26 7, 77
15.	9 F.	26 8, 56	10 A.	26 7, 21	26 7, 96
16.	4 F.	26 6, 55	11 A.	6 4, 41	26 5, 40
17.	9 A.	26 5, 38	5 F	26 3, 29	26 4, 54
18.	10 A.	26 9, 92	2 F.	26 6, 12	26 7, 92
19.	10 ¼ F.	26 10, 40	10 A.	26 9, 87	26 10, 09
20.	9 F.	26 9, 18	4 ½ A.	26 8, 69	26 8, 98
21.	9 A.	26 11, 33	3. 5 F.	26 8, 91	26 9, 89
22.	10 A.	27 1, 65	1 ½ F.	26 11, 91	27 0, 97
23.	10 A.	27 2, 19	5 F.	27 1, 70	27 1, 87
24.	10 A.	27 3, 17	5 F.	27 2, 28	27 2, 58
25.	10 ½ F.	27 4, 06	2 F.	27 3, 53	27 3, 87
26.	10 A.	27 4, 37	8 F.	27 3, 27	27 3, 78
27.	11 A.	27 5, 83	2 F.	27 4, 58	27 5, 23
28.	11 ½ A.	27 6, 29	5 F.	27 5, 61	27 5, 90
29.	1. F.	27 6, 10	11 A.	27 3, 69	27 4, 79
30.	9 A.	27 3, 30	1 ½ A.	27 2, 49	27 2, 81
31.	5 F.	27 2, 70	9 A.	27 0, 49	27 1, 60
Im ganz. Mon.	den 28ten. A.	27 6, 29	den 17ten F.	26 3, 29	27 0, 18

[W]inde.		Thermometer.			Hygrometer.		
[Vorm.]	Nachm.	Maxim.	Minim.	Medium.	Maxim.	Minim.	Medium.
	SO.	— 1,3	— 3,0	— 2,20	454	414	434,0
	SO.	+ 2,8	— 2,5	— 0,46	553	218	401,[illegible]
/.	NW.	+ 3,6	+ 1,2	+ 2,62	642	528	581,2
/.	NNO	+ 0,2	— 3,6	— 1,49	640	557	60[illegible],7
.	NW.	— 1,3	— 4,2	— 3,16	630	513	550,6
/.	NW.	— 0,8	— 4,4	— 2,60	715	591	656,0
/.	NW.	— 4,7	— 8,0	— 6,[illegible]9	708	655	685,0
/.	W.	— 4,9	— 8,5	— 6,90	738	648	678,5
.	W.	— 2,6	— 8,3	— 5,32	686	620	659,1
.	W.	— 1,5	— 8,2	— 4,24	732	652	692,0
V.	WNW.	— 4,7	— 10,0	— 6,87	702	650	670,6
/.	SW. NW.	— 7,7	— 14,2	— 10,39	686	622	649,5
/.	NO.	— 7,8	— 11,3	— 9,20	696	650	673,9
.	N.	— 4,9	— 8,2	— 6,19	678	628	651,7
).	NO.	— 4,8	— 7,0	— 5,80	695	642	670,7
.	NO.	— 3,3	— 5,7	— 4,84	693	668	678,3
.	O.	— 3,2	— 5,0	— 4,02	678	610	648,7
).	ONO.	— 4,0	— 5,3	— 4,80	645	609	628,3
	ONO.	— 6,3	— 11,2	— 8,40	671	610	645,2
/.	WNW.	— 5,3	— 13,5	— 9,67	650	595	622,0
.	SSO.	— 4,3	— 10,0	— 5,96	596	556	583,9
.	SSO.	— 3,6	— 5,3	— 4,50	620	550	577,4
.	SO.	— 1,7	— 4,1	— 3,[illegible]3	628	545	581,0
	SO.	— 3,2	— 4,1	— 3,59	618	554	584,4
.	NO.	— 7,9	— 3,8	— 5,50	688	632	660,9
V.	NNO.	— 6,9	— 12,5	— 9,76	665	613	637,3
	SO.	— 12,6	— 16,3	— 13,55	644	590	620,[illegible]
	SSW.	— 8,8	— 15,2	— 11,90	623	588	606,[illegible]
	SO.	— 1,2	— 8,8	— 5,60	568	510	559,[illegible]
	NW.	+ 1,2	— 2,1	— 0,10	640	540	591,[illegible]
.	SO.	— 0,4	— 2,3	— 1,41	575	442	483,0
	—	+ 3,6	— 16,3	— 5,20	738	218	612,25

Monatstag.	Witterung.		
	Vormittag.	*Nachmittag.*	*Nachts.*
1.	Nebel. Reif. Tr.	Nebel. Trüb.	Nebel. Tr. Wind.
2.	Tr. Reg. Wind.	Verm. Regen.	Regen. Wind. Tr.
3.	Tr. Verm. Wind.	Trüb.	Tr. Schön. Wind.
4.	Heiter.	Heiter. Verm.	Trüb.
5.	Schön. Nebel.	Heiter.	Heiter. Verm.
6.	Vermischt.	Vermischt.	Schön. Verm. Wind.
7.	Heiter. Wind.	Verm. Wind.	Schön. Schnee.
8.	Schön. Wind.	Schön. Wind.	Schön. Tr. Wind.
9.	Trüb. Schnee.	Schnee. Wind.	Heiter. Wind.
10.	Trüb. Wind.	Trüb. Stürmisch.	Trüb. Stürmisch.
11.	Vermischt.	Schön.	Heiter. Wind.
12.	Heiter.	Heiter.	Heiter.
13.	Heiter. Wind.	Verm. Schnee.	Schnee. Wind.
14.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Tr. Wind. Schnee.
15.	Trüb. Wind.	Trüb. Schnee.	Trüb. Wind.
16.	Vermischt.	Vermischt.	Trüb.
17.	Tr. Wind. Schnee.	Trüb. Schnee.	Trüb. Schnee.
18.	Trüb. Schnee.	Trüb. Schnee.	Schön.
19.	Heiter.	Heiter.	Schön.
20.	Vermischt.	Heiter.	Schön. Trüb.
21.	Trüb. Neblicht.	Trüb.	Trüb.
22.	Trüb. Schnee.	Trüb. Schnee.	Trüb.
23.	Trüb.	Trüb. Verm.	Trüb.
24.	Trüb.	Trüb.	Trüb.
25.	Heiter.	Heiter. Wind.	Heiter.
26.	Heiter.	Heiter.	Heiter.
27.	Reif. Nebel. Heit.	Heiter.	Heiter.
28.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb.
29.	Trüb.	Trüb. Schnee.	Trüb. Wind.
30.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb.
31.	Trüb.	Verm. Nebel.	Trüb. Nebel.

Summa
Ueber
d
Witt

Heitere T
Schöne T
Vermisch
Trübe Ta
Windige
Tage mit
Tage mit
Tage mit
Heitere N
Schöne N
Verm. N
Trübe N
Nächte m
Nächte m
Nächte n
Nächte u
Herrsche
NO.
Betrag d
und S
10 L
Zahl der
tungen.

Versuche

zur

ndlichen Bestimmung und Festsetzung der wahren Auflöslichkeit

der

rsenigen Säure

(weifsen Arsenikoxyds, weifsen Arseniks)

n Wasser und zur Ausmittelung der Ursachen, arum über diesen Gegenstand so viele Widersprüche obwalten.

Vom

Prof. BUCHOLZ.

Einleitung.

Kaum scheint es glaublich zu seyn, dafs über einen Gegenstand wie der vorliegende, nämlich über die Auflöslichkeit der arsenigen Säure im Wasser, so viele Widersprüche und verschiedene Angaben stattfinden können, als sich aus der Vergleichung der Angaben der verschiedenen Autoren über diesen Gegenstand ergeben. So führt unter andern *Brandt* an, dafs die arsenige Säure 14 bis 15 Theile siedendes und 48 Theile kaltes Wasser zur Auflösung bedürfe.

Bergmann hingegen setzt das zur Auflösung von 1 Theil arseniger Säure nöthige Wasser auf 15 Theile im siedenden und 80 Theile im Zustande mittlerer Temperatur = + 15° R. fest. Nach *Wenzel* sind zur Auflösung 1 Theils arseniger Säure 10 und $\frac{50}{90}$ siedenden Wassers erforderlich, wogegen *Navier* dazu 80 Theile eben so beschaffenen Wassers nöthig fand. Und *Spielmann* und *Hahnemann* führen an, daſs 1 Theil arseniger Säure 96 Theile Wassers zur Auflösung bedürfe und zwar nach diesem bei einer Temperatur von + 96° und nach jenem bei einer Temperatur von 50° *Fahrenheit*.

Unter diesen verschiedenen Angaben haben die mehrsten chemischen Schriftsteller der von *Bergmann* die mehrste Glaubwürdigkeit zugestanden. Dieſs war auch der Fall bei mir, als ich bei Gelegenheit der Ausarbeitung der 3ten Ausgabe der *Gren'*schen Pharmakologie das Nöthige über die Auflöslichkeit der arsenigen Säure in Wasser sagen wollte; denn auch ich war im Begriff das von *Bergmann* über diesen Gegenstand Gesagte als wahr der Pharmakologie einzuverleiben, als mir bei Durchlesung des 2ten Heftes vom 5ten Bande S. 217 dieses Journals der Aufsatz von *Nasse* in Bielefeld zu Gesicht kam, in welchem derselbe meldet, daſs der Apotheker Aschof daselbst gefunden habe, daſs 1 Theil weiſsen Arseniks 200 Theile siedendes und 520 Theile Wassers von + 16° R. zu seiner Auflösung erfordere. Hierdurch veranlaſst, beschloſs ich die über die Auflöslichkeit des weiſsen Arseniks stattfindenden Widersprüche selbst zu prüfen und die Ursachen, welche ihnen zu Grunde liegen könnten, auszumitteln.

1ter *Versuch.*

1 Gr. einer in einem Calcedonmörser höchstfein-zerriebenen sublimirten, sehr reinen arsenigen Säure, die durch langeres Aufbewahren aus dem glasigen und durchsichtigen in den undurchsichtigen porcellanartig aussehenden Zustand übergegangen war und beim Sublimiren keine Spur eines fremden Stoffes hinterliefs, wurde mit 320 Gr. destillirten Wassers bei einer Temperatur zwischen + 15 – 20° R. 5 Stunden unaufhörlich geschüttelt. Die arsenige Säure schien dadurch nicht bemerkbar abgenommen zu haben und als das Gemenge ½ Stunde ruhig hingestellt worden war, so hatte sich scheinbar beinahe alle arsenige Säure wieder am Boden abgelagert. Dieser unverhoffte Erfolg bestimmte mich dem Gemenge noch 320 Gr. Wassers hinzuzufügen und aufs Neue 2 Stunden bei der vorigen Temperatur zu schütteln. Dieses geschah; allein auch hierdurch zeigte sich keine bedeutende Auflösung der arsenigen Säure. Ich stellte daher das Gemenge ruhig bei Seite, in der Absicht diesen Versuch späterhin etwas verändert aufs Neue vorzunehmen; zuvor aber die Auflöslichkeit der arsenigen Säure im siedenden Wasser nach *Nasse's* Angabe durch folgenden Versuch zu prüfen.

2ter *Versuch.*

1 Gr. arseniger Säure von der vorigen Beschaffenheit wurde mit 200 Gr. destillirten Wassers in einem Gläschen mit enger Mündung einer bis zum Siedepunkt steigenden Hitze ausgesetzt. So bald als das Wasser kochte, äufserte sich eine bemerkbare Auflösung der Saure, und nach einem einige Minu-

ten dauernden Sieden war alles aufgelöst. Dieses schnelle Auflösen machte es mir wahrscheinlich, daſs die entstandene Auflösung noch mehr arsenige Säure aufzulösen fähig sey; und wirklich wurden auch noch 5 Gran der nach und nach hinzugefügten arsenigen Säure nach einem Aufwallen von einigen Minuten vollkommen aufgelöst.

Durch den Erfolg auch dieses Versuches, welcher, gleich dem ersten die Unrichtigkeit der Angabe Nasse's und Aschofs darthat, veranlaſst, beschloſs ich durch den folgenden Versuch diesen Gegenstand wo möglich aufzuklären.

3ter *Versuch.*

1 Gran der schon beschriebenen arsenigen Säure wurde mit 500 Gr. reinen destillirten Wassers 2 Stunden ununterbrochen in einem sauberen Mixturglase bei einer Temperatur von + 15 — 20° R. geschüttelt. Das Resultat dieser Arbeit war das Auflösen einer nur sehr geringen kaum merklichen Menge arseniger Säure. Es wurden jetzt der Mischung noch 500 Gr. destillirten Wassers hinzugefügt, und das Ganze wie vorhin behandelt. Der Erfolg hiervon war von dem vorigen wenig verschieden. Abermals wurden daher 1000 Gran Wasser hinzugefügt, und wie vorhin verfahren, worauf sich jedoch immer noch ein sehr bedeutender weiſser Rückstand zeigte. Fast noch derselbe Erfolg fand nach einem 5maligen gleich beschaffenen Schütteln nach vorhergegangenem jedesmaligen Zusatze von 1000 Theilen destillirten Wassers Statt. Es wurde also, nach durch ruhiges Stehen erfolgtem Ablagern der unaufgelösten arsenigen Säure, die über-

stehende klare Auflösung vom Abgelagerten ruhig und klar abgegossen, auf dieses abermals 2000 Theile destillirtes Wassers gegeben, und das Ganze wie vorhin behandelt. Aber auch diese frisch hinzugefügte Menge Wassers vermochte nicht sämmtliche arsenige Säure aufzulösen, denn die Flüssigkeit zeigte sich immer noch bemerkbar trüb und setzte beim ruhigen Stehen ein weißes Pulver ab, das vom Flüssigen getrennt und in einem Porzellanschälchen gesammelt keinen $\frac{1}{12}$ Gr. betrug; übrigens aber sich auf glühenden Kohlen wie arsenige Säure verhielt.

Dieser sonderbare und gegen alle über diesen Gegenstand gemachte Erfahrungen zu streiten scheinende Erfolg, welcher die arsenige Säure als fast unauflöslich zu erkennen gab; indem 1 Theil davon selbst durch 7000 Theile Wassers vermittelst des anhaltenden Schüttelns bei + 15 bis 20° R. nicht aufgelöst werden konnte, bestimmte mich die Auflöslichkeit der arsenigen Säure in Wasser bei mittlerer Temperatur auf einem andern Wege zu versuchen.

4ter Versuch.

Der Versuch 2. wurde wiederholt, und es fand sich bestätigt, daſs 4 Gr. arseniger Säure durch 200 Gr. und noch weniger siedenden Wassers aufgelöst werden können; denn als die Auflösung noch heiſs gewogen wurde, so fand sie sich 150 Gr. schwer; 4 Gr. arseniger Säure waren darin aufgelöst; folglich hatten 146 Gr. siedendes Wasser 4 Gr. arseniger Säure aufgelöst, und 1 Th. dieser wurde durch 36 $\frac{1}{2}$ Th. siedenden Wassers aufgelöst gehalten. Ein Erfolg der ganz gegen die Angaben von *Aschof* und Andern über diesen Gegenstand sprach. Aber dieser

Versuch zeigte nicht nur die Auflöslichkeit der arsenigen Säure in 36 Th. siedenden Wassers; sondern dessen Folge lehrte auch, dafs eben so viel und noch weniger kaltes Wasser einen Theil arseniger Säure, die durch Hülfe der Wärme einmal aufgelöst worden ist, aufgelöst zu halten vermöge; denn als gedachte Auflösung 12 Stunden einer Temperatur von + 5° R. ausgesetzt worden war, hatte sich keine Spur des Aufgelösten wieder ausgeschieden. Derselbe Erfolg zeigte sich nach 36 Stunden. Um nun über das Resultat dieses Versuchs noch mehr Aufklärung zu verbreiten, wurde der folgende Versuch angestellt. —

5ter *Versuch.*

5 Gr. der reinsten arsenigen Säure von der oben angeführten Beschaffenheit wurden in einem saubern Gläschen mit enger Mündung mit 100 Gr. destillirten Wasser ins Sieden gebracht und einige Minuten darin erhalten, wodurch eine vollkommene Auflösung erfolgte. Jetzt wurde die vollkommen klare Flüssigkeit noch heifs gewogen und genau 85 Gr. schwer befunden. Es waren demnach noch 80 Gr. Wasser in der Auflösung befindlich, und diese hatten 5 Gr. arsenige Säure aufgelöst; wodurch sich die Auflöslichkeit unserer Säure im siedenden Wasser wie 1:16 bestimmt. Diese Auflösung wurde gegen 6 Stunden einer Temperatur von 15 — 20° R. über dem Gefrierpunkt ausgesetzt, binnen welcher Zeit nicht die geringste Absonderung von arseniger Säure zu bemerken war. Die Auflösung wurde jetzt nach 12 Stunden einer Temperatur von + 5° R. ausgesetzt, während welcher Zeit folgende Erscheinungen stattfanden: In den ersten 3 Stunden blieb die Auflösung

vollkommen klar, allein späterhin zeigte sich ein merklicher krystallinischer Niederschlag. Um zu prüfen, wie viel das Wasser bei letzt bemerkter Temperatur arseniger Säure aufgelöst gehalten habe, wurde die über der ausgeschiedenen arsenigen Säure befindliche klare Auflösung in einer tarirten saubern Porzellanschale zur Trockne verdunstet und der Rückstand genau noch 4 Gr. schwer befunden. Es sind folglich 20 Theile Wasser von + 5° R. hinreichend 1 Theil arseniger Säure aufgelöst zu halten, wenn dieser vorher durch Hülfe der Siedhitze aufgelöst worden ist, und selbst schon 16 Theile Wasser sind fähig 1 Theil arseniger Säure bei + 15 bis 20 R. aufgelöst zu halten, wenn er vorher durch Siedhitze in den aufgelösten Zustand versetzt worden ist.

Um nun zu bestimmen, wie weit die Auflöslichkeit der arsenigen Säure im siedenden destillirten Wasser gehe, so wurde der folgende Versuch veranstaltet.

6ter *Versuch.*

5 Gr. der oft berührten arsenigen Säure wurden mit 60 Gr. destillirten Wassers in einem saubern Gläschen mit enger Mündung einige Minuten im Sieden erhalten, wodurch eine schnelle Verminderung der arsenigen Säure erfolgte. Ein längeres Sieden konnte den gegen $\frac{1}{4}$ Gr. betragenden Rückstand nicht zum völligen Auflösen bringen. Die möglichst heiſs hell abgegossene Flüssigkeit betrug 58 Gr. und enthielt folglich die aufgelösten $4\frac{3}{4}$ Gr. arseniger Säure, woraus sich durch Berechnung die zur Auflösung 1 Theil arseniger Säure nöthige Menge siedenden Wassers zu $12\frac{4}{19}$ Theilen ergiebt. Erst nach

einer halben Stunde sonderte sich aus der kalt gewordenen Auflösung etwas rindenförmige arsenige Säure ab, die sich bei einem 3stündigen Stehen noch sehr zu vermehren schien.

Um mich nochmals von der Richtigkeit des großen Unterschieds zwischen der Auflöslichkeit der arsenigen Säure im heißen und der im kalten Wasser, der sich aus den vorhergehenden Versuchen ergab, zu überzeugen, wurde noch der folgende Versuch veranstaltet.

7ter Versuch.

1 Gr. höchst feingepülverte arsenige Säure wurde mit 7000 Gr. destillirtem Wasser 2 Stunden bei einer Temperatur von + 15 bis 20° R. in einem saubern Glase ununterbrochen geschüttelt. Der sich nach einer Ruhe von etlichen Minuten bildende zwar geringe doch merkliche Satz von Arsenik, bestätigte abermals die große Schwerauflöslichkeit der arsenigen Säure im kalten Wasser unter angeführten Umständen.

So weit war ich nun mit meinen Versuchen über diesen Gegenstand gekommen, und schon war ich im Begriff sie an den Herausgeber dieses Journals abzusenden, als mir das 5te Heft vom 6ten Bde dieses Journals zu Gesicht kam, und mit ihm *Klaproths* und *Fischers* Versuche über die Auflöslichkeit der arsenigen Saure im Wasser, die sie beide ebenfalls zur Prüfung der *Aschof*'schen Angabe angestellt hatten. *Klaproth* fand bei seinen Versuchen, daß 1000 Theile Wasser bei der Temperatur von 12° R. 2 ½ Theile arseniger Säure auflösen. Sein Verfahren, wodurch er dieses Resultat erhielt, bestand darin, daß er 20 Gr. der auf das Feinste zerriebenen arse-

nigen Säure in einem Stöpselglase mit 10 Unzen Wasser von + 12° R. übergofs und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang hinstellte, durch welches Verfahren sich 12 Gr. aufgelöst hatten und 8 Gr. trockner arseniger Säure auf dem Filtrum zurückblieb. Ferner fand *Klaproth*, dafs 1000 Theile siedenden Wassers 77 $\frac{1}{4}$ Theile arseniger Säure aufzulösen vermögen, dafs folglich 1 Theil arseniger Säure zu seiner Auflösung 12 $\frac{292}{309}$ Theile Wassers bedürfe. Er erhielt dieses Resultat indem er 200 Gr. fein zerriebener arseniger Säure mit 4 Unzen destillirten Wassers in einer Phiole zum Sieden brachte, darin $\frac{1}{4}$ Stunde lang erhielt, aus der vom Feuer entfernten Phiole die helle Auflösung noch heifs abgofs, und 800 Gr. davon in einer tarirten Schale scharf abdampfte und dadurch einen krystallinischen körnigten Rückstand von 140 Gr. arseniger Säure erhielt. Ferner fand *Klaproth*, dafs 1000 Theile Wasser von dem vermittelst der Siedhitze aufgelösten Arsenik noch 30 Theile auch bei der mittleren Temperatur aufgelöst halten können, oder was daraus folgt, dafs 1 Theil Arsenik durch 33 $\frac{1}{3}$ Theil Wassers mittlerer Temperatur aufgelöst gehalten werden könne, wenn er durch Hülfe der Siedhitze aufgelöst worden ist. Dieses Resultat erhielt *Klaproth* dadurch, dafs er 10 Unzen destillirtes Wasser zum Kochen brachte, und unter anhaltendem Sieden so lang Arsenikpulver hinzufügte bis die letzten Antheile unaufgelöst zurückblieben. Nach dem Erkalten wurde die Phiole 3 Tage lang in kaltes Wasser gestellt, und nun von der klaren Auflösung 5 Unzen in einer tarirten Schale bei gelinder Wärme verdunstet, wodurch 72 Gr. scharf getrockneten Arseniks

zurückblieben. Endlich fand noch *Klaproth*, dafs die durchs Verdunsten einer Auflösung erhaltene arsenige Säure kein Krystallwasser in ihrer Mischung aufnehme. Er fand diefs dadurch, dafs er 100 Gr. Arsenik in 5 Unzen kochendem Wasser löste und dadurch beim Verdunsten 100 Gr. Arsenik in körnig krystallinischer Beschaffenheit wieder erhielt.

Fischer hingegen fand, freilich zum Theil durch nicht genugsam bestimmte und richtig angestellte Versuche (wie dieses vorzüglich der Fall bei denjenigen ist, die derselbe mit 5 verschiedenen Gemengen angestellt hat, welche in 5 verschiedenen Apotheken *Breslaus* aus einer Drachme weifsen Arseniks und 2 Unzen destillirten Wassers gemacht worden waren, ohne zu berücksichtigen, dafs dieser Arsenik von sehr schlechter und unreiner oder doch wenigstens grobgepülverter Beschaffenheit seyn konnte) folgende Resultate:

1) Nachdem jene Gemenge *b. c. d.* 5 Tage lang bei mittlerer Temperatur gestanden hatten, und hierauf filtrirt zur Trockne verdunstet worden waren, so lieferten sie wie eine schon vorräthige Arsenikauflösung *a.* einen Rückstand von Arsenik der sich gegen das Auflösungsmittel

   bei *a* = 1 : 57,14
   — *b* = 1 : 70,
   — *c* = 1 : 117,
   — *d* = 1 : 116, verhielt.

2) Wenn jene Gemenge *b. c. d* 12 Tage mit einander gestanden hatten und filtrirt verdunstet wurden, so lieferten sie Rückstände von Arsenik in folgenden Verhältnissen zu dem Auflösungsmittel:

$b = 1 : 66,$
$c = 1 : 75,$
$d = 1 : 83.$

5) Hieraus folge, daſs der weiſse Arsenik nach seiner verschiedenen Beschaffenheit in einem verschiedenen Verhältniſs im Wasser auflöslich sey. Die verschiedene Beschaffenheit des Arseniks könne nun theils in dem mehr oder weniger feingepülverten Zustande, theils in der Beimischung unauflöslicher fremdartiger Substanzen bestehen; theils aber auch von ganz unbekannter Art seyn. Daſs jene verschiedene Beschaffenheit des Arseniks, wodurch sich derselbe so verschieden auflöslich im Wasser zeigt, in verschiedenen Oxydationszuständen seinen Grund habe ist *Fischer* aus mehreren Gründen und Erfahrungen, und das mit Recht, nicht geneigt anzunehmen.

4) Glaubt *Fischer* aus dem Umstande, daſs der beim Verdunsten zurückgebliebene Arsenik sich nicht wieder, (oder vielmehr nur sehr schwer) völlig in einer gehörigen Menge Wasser auflösen lasse, daſs er viel von seiner Auflöslichkeit verloren habe; obschon dieses sich aus den Resultaten der folgenden Versuche leicht erklären lassen wird, und sich aus dem Verhalten des Arseniks gegen kaltes Wasser von selbst ergiebt.

Besagte Versuche *Klaproths* und *Fischers* und ihre Resultate, die sehr von den meinigen, besonders denen über die Auflöslichkeit der arsenigen Säure im kalten Wasser, abwichen bestimmten mich meine schon mitgetheilten Versuche nicht nur zu wiederholen, sondern auch zu vervielfältigen.

8ter Versuch.

½ Unze der glasigten reinsten arsenigen Säure, die durch längeres Aufbewahren in den schon bei den vorigen Versuchen angeführten porzellanartigen Zustand übergegangen war, wurde in der Absicht um sie wieder in einen glasigen Zustand zu versezen einer Sublimation in einem kleinen Retörtchen unterworfen. Diese Absicht wurde jedoch nur unvollkommen erreicht, indem der erste Antheil der sublimirenden Säure in weifsen lockern nicht glasigten Blumen erschien, und nur der letztere sich am hintern Retortenhalse ansetzende Antheil durch die gröfsere Hitze in den glasigten Flufs überging. Beide Arten von Sublimat wurden besonders gesammelt, und der glasartige mit *A* und der andere mit *B* bezeichnet zu den anzustellenden Versuchen aufgehoben, nachdem beide zuvor durch das anhaltendste Reiben in einem Calcedonmörser so fein gepülvert worden waren, dafs das beiderseitige Pulver durch die Zungenspitze kaum fühlbar war.

9ter Versuch.

1 Gran des Pulvers *A* wurde in einem saubern geräumigen Glase mit 7000 Gr. destillirten Wassers übergossen und unter öfterem täglichen Umschütteln in einer Temperatur von + 15 bis 20° R. mehrere Tage in Berührung gesetzt. Der Erfolg davon war wie folgt: In den ersten beiden Tagen war die Auflösung bemerkbar und die arsenige Säure verschwand gröfstentheils; aber in den darauf folgenden 3 Tagen fand keine bemerkbare Auflösung mehr Statt. Um jedoch zu sehen ob durch längere Berüh-

rung der beiden angeführten Stoffe dennoch ihre Vereinigung zu bewirken sey, so wurde der Versuch noch weiter getrieben und beide Stoffe noch längere Zeit unter täglichem öfteren Umschütteln mit einander in Berührung gelassen.

Die rückständige arsenige Säure verschwand hierdurch immer mehr und mehr, so daſs am Ende des 9ten Tages nach der neuen Behandlung alles bis auf eine höchst geringe Spur aufgelöst worden war, welche Spur endlich auch am Ende der 3ten Woche völlig verschwand.

10ter *Versuch*.

1 Gr. von dem Pulver der arsenigen Säure von *B* wurde genau wie im letztern 9ten Versuche behandelt. Die Erscheinungen dabei waren in Betreff des Fortgangs der Auflösung der arsenigen Säure beinahe ganz eben dieselben, nur daſs letztere bemerklich schwerer von Statten ging, und selbst am Ende des 14ten Tages sich noch eine bedeutende Spur eines Rückstandes entdecken lieſs. Indeſs verschwand bei einem längeren Stehen auch diese Spur; doch bei weitem später als im Versuch 9.

11ter *Versuch*.

4 Gr. von *A* wurden mit 2000 Gr. Wassers übergossen und 4 Tage lang unter öfterem mehrere Stunden dauernden Umschütteln in eine Temperatur von + 15 bis 20° R. hingestellt. Die über dem unaufgelösten am Boden liegenden Pulver befindliche Auflösung war beinahe wasserklar; sie wurde durch ein scharf ausgetrocknetes 10 Gr. schweres Filtrum

vom Unaufgelösten getrennt. Nachdem nun alles Unaufgelöste auf dem Filtrum gesammelt, und das Filtrum nebst Inhalt getrocknet worden war, so betrug dessen Gewichtszunahme, die durch unaufgelöste arsenige Säure bewirkt wurde; $\frac{1}{4}$ Gr. Folglich waren durch 2000 Gr. Wassers 5 $\frac{3}{4}$ Gr. arseniger Säure aufgelost worden.

Zur Vergleichung dieses Resultats wurde jetzt die abfiltrirte Auflösung in einer genau tarirten Porzellanschale zur Trockne verdunstet; wodurch sich ein Rückstand von 5 $\frac{1}{2}$ Gr. arseniger Säure ergab. Es zeigte sich demnach ein Unterschied von $\frac{1}{4}$ Gran zwischen den Resultaten beider Verfahrungsarten. Da man aber aus bekannten Gründen das erstere Resultat für das richtigere halten muſs, so ergiebt sich, daſs 1000 Gr. Wassers bei der erzählten Verfahrungsart 1 $\frac{34}{41}$ Gr. arseniger Säure von *A* aufzulösen vermochten.

12ter *Versuch.*

4 Gr. des Pulvers der arsenigen Säure von *B*, wurden eben so wie in Versuch 11 mit 2000 Gran Wassers behandelt. Es zeigten sich dabei, im Ganzen genommen, dieselben Erscheinungen; nur daſs die Auflösung ebenfalls bemerkbar schwieriger wie im 11ten Versuche erfolgte. Der auf die vorhin angeführte Weise auf ein Filtrum gesammelte Rückstand an unaufgelöster arseniger Säure betrug $\frac{3}{4}$ Gr. 5 $\frac{1}{4}$ Gr. von *B* waren also in 2000 Gr. Wassers aufgelöst worden. Die abfiltrirte Auflösung wurde abermals wie vorhin zur Trockne verdunstet, und lieferte einen Rückstand von 5 Gr. arseniger Säure, woraus sich wieder ein Unterschied von $\frac{1}{4}$ Gr. in

den Resultaten ergab. Da man auch hier in diesem Versuche dem durch das erstere Verfahren erhaltenen Resultate den Vorzug geben mufste, so ergiebt sich dafs 1000 Theile Wassers $1\frac{24}{41}$ Theile arseniger Säure von *B* bei der angeführten Behandlung aufzulösen fähig sind.

13ter *Versuch.*

Um den von *Klaproth* mit Wasser mittlerer Temperatur angestellten Versuch und dessen Resultat zu prüfen, wurde genau nach dessen Anführung wie folgt verfahren:

20 Gr. der arsenigen Säure von *A*, wurden mit 10 Unzen destillirten Wassers bei einer Temperatur von $+ 15 - 20°$ R. 24 Stunden lang dermassen geschüttelt, dafs solches anfangs alle Stunden $\frac{1}{4}$ Stunde lang fortgesetzt in den letzten 6 Stunden aber alle $\frac{1}{4}$ Stunden $\frac{1}{2}$ Viertelstunde lang mit Schütteln angehalten wurde. Umstände verhinderten jetzt die Absonderung des unaufgelösten Rückstandes von der Auflösung. Es wurde daher das Ganze an einem kühlen Ort zur Seite gestellt, damit die Auflösung um so weniger auf die noch unaufgelöste arsenige Säure wirken könnte, welche Einwirkung auch schon deshalb nur sehr schwach seyn konnte, da letztere sich sehr bald vollkommen am Boden des Glases ablagerte. In diesem Zustande blieb das Ganze 6 Stunden; worauf das Unaufgelöste von der Auflösung durch ein scharf getrocknet 15 Gr. schweres Filtrum geschieden, und nach dem vollkommenen Austrocknen des Filtrums u. d Inhalts 4 Gr. schwer befunden wurde. Es waren demnach $15\frac{1}{2}$ Gr. arseniger Saure in 10 Unzen Wassers aufgelöst worden, woraus sich

ergiebt, dafs 1000 Theile Wassers mittlerer Temperatur unter den angeführten Umständen 5 $\frac{11}{48}$ Gran glasigter arseniger Säure aufzunehmen fähig sind; oder dafs 1 Theil glasigter arseniger Säure gegen 507 —508 Theile Wassers zur Auflösung erfordere. Vergleichen wir dieses Resultat mit dem von *Klaproth* auf eben die Weise erhaltenen, so finden wir beinahe einen Unterschied von $\frac{3}{4}$ Gr. nämlich $\frac{35}{48}$ Gran um welche sich die Auflöslichkeit der arsenigen Säure in 1000 Theilen in meinem Versuche gröfser gezeigt hat. Uebrigens stimmen beide Resultate ziemlich zusammen, da der sich gezeigt habende geringe Unterschied wohl nur von der schwächern oder stärkern Cohäsion der Theile der von uns angewandten äufserlich verschieden beschaffenen arsenigen Säuren abzuleiten ist. — Um nun eines Theils über die Richtigkeit des stattfindenden Unterschieds in der Auflöslichkeit der glasigten und blumigten Säure in Wasser noch mehr Aufklärung zu haben, andern Theils aber um die so merkwürdigen Resultate der vorigen Versuche noch weiter zu verfolgen, und den Erfolg zu sehen, der eintreten würde, wenn gröfsere Mengen arseniger Säure mit Wasser bei der mittleren Temperatur in Berührung gesetzt würden, so wurde nochmals ein Theil porzellanartig aussehender arseniger Säure sublimirt und damit folgende Versuche angestellt, nachdem zuvor das erhaltene glasigte und blumigte Sublimat zum feinsten Pulver zerrieben worden war.

14ter *Versuch.*

100 Gr. des feinsten Pulvers der arsenigen Säure von *A.* wurden mit 1000 Theilen destillirten Was-

sers bei + 15 bis 20° R. 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln mit einander in Berührung gesetzt. Nach diesem wurde der unaufgelöste Rückstand durch ein scharf ausgetrocknet 15 Gr. wiegendes, wieder mit destillirtem Wasser befeuchtetes Filtrum von der Auflösung getrennt, das Filtrum nebst seinem Inhalte wiederum scharf ausgetrochnet und nun 81 ½ Gr. schwer befunden; woraus sich das Resultat ergiebt, daſs 1000 Theile Wassers von mittlerer Temperatur fähig sind, binnen 24 Stunden 18 ½ Gr. glasigter arseniger Säure aufzulösen.

Die erhaltene abfiltrirte Auflösung lieferte in einer tarirten Porzellanschale zur Trockne verdunstet einen Rückstand von nur 17 Gr. arseniger Säure. Der hiebei stattfindende Verlust von 1 ½ Gr. dürfte wohl theils von der Verflüchtigung eines Theils Arsenik beim Verdunsten, theils von der, ohngeachtet des sorgfältigsten Verfahrens vielleicht statt gefundenen Umhersprützung, bewirkt worden seyn.

15ter und 16ter *Versuch.*

100 Gr. der zum feinsten Pulver zerriebenen arsenigen Säure von *A* wurden mit 1000 Gr. destillirtem Wasser in einem saubern Glase 14 Tage lang unter täglichem öfteren Umschütteln an einem Orte von der oft angeführten Temperatur hingestellt, und hierauf das Unaufgelöste von der Auflösung durch ein scharf ausgetrocknet 15 Gran schweres, alsdann mit destillirtem Wasser befeuchtetes Filtrum geschieden. Nach dem Abflieſsen des gröſsten Theils der Auflösung wurde das Filtrum so oft zwischen sauberem Flieſspapier gepreſst bis solches nicht mehr

feucht davon wurde, und nun nebst seinem Inhalte auf das schärfste ausgetrocknet. Nach dem Wagen des Filtrums nebst dem staubig trocknen Inhalte fand sich derselbe genau 80 Gr. schwer. Es hatten folglich 1000 Theile Wasser genau 20 Theile arseniger Säure von *A* binnen 14 Tagen aufgelöst, und 1 Theil derselben bedarf bei der mittleren Temperatur 50 Theile destillirten Wassers zu seiner Auflösung.

100 Gr. der arsenigen Säure von *B*. wurden mit 1000 Gr. destillirten Wasser genau wie vorhin 14 Tage lang behandelt. Der Erfolg hiervon war, daſs 1000 Theile Wasser genau 19 Theile arseniger Säure von *B* auflösten; woraus sich ergiebt, daſs 1 Theil blumigter arseniger Säure $52\frac{6}{19}$ Theile Wassers mittlerer Temperatur zur Auflösung bedürfe.

Zusammenstellung der wichtigsten Resultate der angeführten Versuche, nebst den daraus abzuleitenden Folgerungen.

1) Wenn nur 1 Theil der aufs feinste gepülverten und reinsten arsenigen Säure mit 7000 Theilen destillirten Wasser bei einer Temperatur von + 15° bis 20° R. in Berührung gesetzt wird, so ist zur vollständigen Auflösung derselben wenn sie eine glasige Beschaffenheit hatte, ein mehr als 14tägiges gegenseitiges Berühren bei öfterem Umschütteln nöthig.
2) Die blumigte arsenige Säure verhält sich im Ganzen eben so, nur daſs die Auflösung etwas später stattfindet.
3) Wenn aber 100 Theile glasigter arseniger Säure von eben bemerkter Beschaffenheit mit 1000 Th.

destillirten Wassers bei eben bemerkter Temperatur 24 Stunden unter öfterem Umschütteln mit einander in Berührung gelassen werden, so lösen 1000 Theile Wassers 18 $\frac{1}{2}$ Th. von der angeführten arsenigen Säure auf.

4) Dieselben Materialien in demselben Verhältnisse, und auf die letzt angeführte Art, 14 Tage lang behandelt, geben zu erkennen, daſs 1000 Theile Wasser mittlerer Temperatur 20 Theile glasigter arseniger Säure aufzunehmen fähig sind.

5) Die gleiche Behandlung der blumigten arsenigen Säure zeigte, daſs 1000 Theile Wassers mittlerer Temperatur davon 19 Th. aufzulösen vermögen.

6) 1 Th. glasigter arseniger Säure bedarf zu seiner Auflösung nur 12 $\frac{4}{19}$ Th. siedendes Wasser.

7) 1 Theil arseniger Säure kann durch 20 Th. Wassers von + 5° R. über dem Gefrierpunkt ziemlich lange aufgelöst gehalten werden, wenn sie zuvor durch Hülfe der Siedhitze des Wassers in den aufgelösten Zustand versetzt worden ist.

8) Unter letzterer Bedingung wird 1 Th. arseniger Säure selbst schon in 16 Theilen Wassers von + 15 bis 20° R. aufgelöst gehalten.

9) Wenn 4 Th. glasigter arseniger Säure mit 2000 Theilen Wassers bei + 15 bis 20° R. 4 Tage lang unter öfterem stundenlangen Umschütteln mit einander in Berührung gesetzt werden, so findet die Auflösung in einem solchen Verhältnisse Statt, daſs 1000 Theile Wassers 1 $\frac{34}{41}$ Theile angeführter Säure aufnehmen.

10) Durch gleiche Behandlung von 4 Theilen der blumigten arsenigen Säure werden 1 $\frac{24}{41}$ Theile davon aufgelöst.

11) Wenn 20 Th. (20 Gr.) glasigter arseniger Säure mit 4800 Theilen (10 Unzen) Wassers von + 15 bis 20° R. 24 Stunden auf die mehr erwähnte Art behandelt werden, so nehmen 1000 Theile Wassers 5 $\frac{11}{48}$tel Theile davon auf.

Stellen wir die verschiedenen Data über die Auflöslichkeit der arsenigen Säure, welche in diesen Resultaten enthalten sind, zusammen, so gewähren sie uns folgende Uebersicht:

1 Th. glasigter arseniger Säure erfordert zur Auflösung
7000 Th. Wassers m. T.
— glasigter arseniger Säure erfordert zur Auflösung
482 $\frac{6}{17}$ Th m. T.
— glasigter arseniger Säure erfordert zur Auflösung
309 $\frac{3}{11}$tel m. T.
— glasigter arseniger Säure erfordert zur Auflösung
54 $\frac{2}{17}$tel m. T.
— blumigter arseniger Säure erfordert zur Auflösung
52 $\frac{6}{19}$tel m. T.
— glasigter arseniger Säure erfordert zur Auflösung
50 m. T.
— glasigter arseniger Säure erfordert zur Auflösung
20 bei + 5° R.
— glasigter arseniger Säure erfordert zur Auflösung
16 bei + 15 — 20° R.
— glasigter arseniger Säure erfordert zur Auflösung
12 $\frac{4}{19}$tel bei + 80° R.

Vergleichen wir diese Data mit den in dieser Abhandlung angeführten Angaben anderer Chemiker, so finden wir, dafs sie im strengsten Sinne mit den wenigsten der letztern übereinstimmen, und dafs nur die von mir angeführte Angabe über die Auflöslichkeit der arsenigen Säure in siedendem Wasser, sich der Angabe Klaproths hierüber nähere, ja selbst beinahe völlig damit zusammentreffe, welche Ueber-

einstimmung für die Wahrheit angeführter Angabe spricht. —

Unter den übrigen dargestellten Angaben kommt nur jene, welche die Auflöslichkeit der arsenigen Säure im Wasser mittlerer Temperatur wie 1 : 54 $\frac{2}{37}$ bestimmt, blos mit einer Angabe Fischers hierüber, welche das Auflösungsverhältnifs wie 1 : 57,57 ausdrückt, überein. Vergleichen wir aber die obigen Data unter sich, so finden wir auch unter ihnen selbst die auffallendesten Verschiedenheiten. Sehr natürlich mufs sich daher die Frage aufdrängen, wie lassen sich diese Verschiedenheiten der oft erwähnten Resultate erklären? Wie sich aus der genauen Betrachtung der angeführten Versuche, der dabei obwaltenden Umstände und ihrer Resultate auf das bestimmteste ableiten läfst; so liegt der Grund der angeführten Verschiedenheiten gewifs nicht in einem verschiedenen Oxydationszustande der angewandten arsenigen Säure, wie einige anzunehmen geneigt waren; denn es wurde beinahe immer mit einer und derselben arsenigen Säure von höchstem Grade der Reinheit operirt; auch der Grad der Feinheit der Pülverung war fast stets derselbe bei der in den verschiedenen Versuchen angewandten arsenigen Säure. Sicherer scheint besagter Grund zu liegen:

1) In einer eigenen selbst durch das feinste Pülvern nicht bedeutend zu schwächenden starken Cohäsion der Massentheilchen der arsenigen Säure, die sich beim Behandeln kleiner Mengen arseniger Säure mit grofsen Mengen kalten Wassers dermassen zeigt, dafs die Vermehrung der chemischen Masse des Wassers die Auflösung nicht sehr bedeutend beschleunigt.

2) Daſs durch das bis zum Sieden erhitzte Wasser die Cohäsion der Massentheilchen der arsenigen Säure mit Kraft überwunden wird, so daſs dieselbe nun sehr schnell und in bedeutender Menge vom Wasser aufgenommen werden kann, und dadurch in einen Zustand versetzt wird, worin sie selbst nach dem Erkalten bei weitem auflöslicher sich zeigt, als wenn sie im gewöhnlichen Zustande mit Wasser bei derselben Temperatur behandelt wird.

3) In einer Verschiedenheit der Cohäsion der Massentheilchen der arsenigen Säure selbst wie dieses die bedeutende Verschiedenheit zwischen der Auflöslichkeit der glasigten und der blumigten arsenigen Säure, die durch ein und dieselbe Operation dargestellt worden waren, zu erkennen giebt.

4) Vorzüglich aber in dem Umstande, daſs das Wasser, in gleichem Zeitraume und unter andern gleichen Umständen um so weniger arseniger Saure auflöst je weniger damit in Berührung gesetzt wird, und um so mehr davon aufnimmt bis zu einem gewissen Grade, je mehr damit in Berührung kömmt.

5) Ist jener Grund der angeführten Abweichungen in der verschiedenen Dauer und dem Grad der Vollkommenheit der Berührung des Wassers mit der arsenigen Säure bei übrigens einerlei Umständen zu suchen; denn je länger die Dauer und je gröſser die Vollkommenheit der Berührung, desto vollständiger ist die Sättigung des Wassers mit der Säure und desto gröſser die daraus sich ergebende Auflöslichkeit derselben.

Die grofsen Verschiedenheiten sowohl in den Angaben der angeführten Autoren unter sich, als ihre Abweichungen von den meinigen, lassen sich übrigens auch noch ausser dem angeführten dadurch erklären, wenn man annimmt, dafs sie arsenigte Säure zu ihren Versuchen anwendeten die bald mehr bald weniger feingepülvert worden war.

Aus allen bisher über die Auflöslichkeit der arsenigen Säure im Wasser mittlerer Temperatur Versuchten und Gesagten scheint sich übrigens noch zu ergeben:

1) Dafs die wahre Auflöslichkeit der arsenigen Säure im Wasser mittlerer Temperatur sich wie 1:50 verhalte, welches jedoch nicht durchs Schütteln kleiner Menge arseniger Säure, mit verhältnifsmäfsig grofsen Mengen Wassers bestimmt, sondern dadurch erforscht werden müsse, dafs man gröfsere Mengen arseniger Säure mit verhältnifsmäfsig viel weniger Wasser eine gehörige Zeit in Berührung setzt, als zu ihrer Auflösung erfordert wird.

2) Dafs die Auflöslichkeit einer bestimmten Menge arseniger Säure im Wasser von mittlerer Temperatur nicht sehr bemerkbar durch die Vergröfserung der chemischen Masse des Wassers befördert werde; denn eine 140mal gröfsere Masse Wasser, als unter gewissen angezeigten Umständen zur Auflösung 1 Theil arseniger Säure nöthig ist, vermochte erst nach 14 Tagen die Auflösung dieser Menge zu vollenden. Umgekehrt wird aber die gröfst möglichste und möglichst schnellste Sättigung einer bestimmten Menge Wasser mit arseniger Säure und die dadurch

bestimmte wahre Auflöslichkeit des Arseniks bei mittlerer Temperatur eines Theils und vorzüglich abhangen von der Vermehrung der Menge der damit in Berührung gesetzten gepülverten arsenigen Säure; andern Theils von der Dauer und Vollständigkeit der Berührung, welche letztere durch die gröſst möglichste Zertheilung der arsenigen Säure durchs Pülvern vermehrt wird.

Es scheint übrigens nicht unwahrscheinlich zu seyn, daſs die Sättigung des Wassers von mittlerer Temperatur mit arseniger Säure im geraden Verhältnisse stehe bis zu einem gewissen Grade mit der Menge der damit in Berührung gesetzten Säure; so wie die Zeit der Sättigung einer bestimmten Menge Wassers mittlerer Temperatur mit arseniger Säure im umgekehrten Verhältnisse zu stehen scheint mit der Menge der mit dem Wasser in Berührung gesetzten arsenigen Säure.

Es dürfte nicht schwer werden die Wahrheit beider Sätze durch eine Reihe genauer Versuche zu beweisen, wozu mir jetzt leider die Zeit nicht vergönnt ist. Gewiſs verdient es einer Untersuchung, ob nicht mancher bis jetzt für unauflöslich oder doch sehr schwer auflöslich gehaltene Stoff sich, auf die Versuch 15. angezeigte Art behandelt, auflöslicher zeigen würde. Der oben angeführte, von Fischer beobachtete, auffallend scheinende Erfolg, daſs eine gegebene Menge arseniger Säure, die durchs Verdunsten aus einer Auflösung abgeschieden worden war, sich nicht wieder in der vorigen Menge Wasser (wenigstens nicht in derselben Zeit) auflösen läſst, findet in dem bisher über das Verhalten

der arsenigen Säure gegen das Wasser von mittlerer Temperatur Gesagtem seine Erklärung. Er beruhet theils darauf, daſs die arsenige Säure beim Verdunsten einen andern Cohäsionszustand angenommen hat, worin sie schwer auflöslich ist; theils aber und vorzüglich beruhet er darauf, daſs die arsenige Säure überhaupt, wenn eine bestimmte Menge davon in Wasser mittlerer Temperatur aufgelöst werden soll, eine sehr groſse Menge davon zur Auflösung bedarf, und zwar wie oben angeführt worden ist eine 14omal gröſsere als sie zur Auflösung bedarf, wenn sie durch das Versuch 15. angeführte Verfahren in aufgelösten Zustand versetzt worden ist, und daſs dabei doch immer noch eine sehr lange Zeit der Berührung erforderlich ist.

Ueber die
Darstellung des Arseniks
aus den
damit vergifteten Körpern,

vom

Distriktsphysikus Dr. C. H. ROLOFF.

Der goldenen paulinischen Regel: „Prüfet alles und das Beste behaltet", hat die Wahrheit schon manche Bereicherung zu danken, auch in ihrer Anwendung auf die Naturwissenschaften. Nur Widerspruch und dadurch veranlaſste nähere Prüfung aufgestellter von Andern noch bezweifelter Behauptungen führt endlich zur Gewiſsheit. Beispiele hiervon sind überall zu finden, und ein solches bieten auch die neuern Discussionen über die Entdeckung des Arseniks bei Vergiftungen dar. Nachdem von *Hahnemann* die Bahn zur Vervollkommnung der chemischen Ausmittelungsmethoden des zu Vergiftungen angewandten Arseniks mit Glück gebrochen war, trugen bekanntlich nach und nach zur Begründung eines immer mehr verbesserten und wo möglich ganz tadelfreien Verfahrens vorzüglich *Rose* und *Jäger* mit Erfolg bei. Auch ich suchte, durch die Wichtigkeit dieses Gegenstandes für die Criminaljustitz bewogen, und durch die über demselben bei gerichtlichen Un-

tersuchungen gemachten Erfahrungen noch mehr, veranlafst, mein Scherflein in einer in lateinischer Sprache verfafsten Abhandlung, welche ich der Königl. Societät in Göttingen zuschickte, beizutragen. Die verehrte Societät veranstaltete davon einen Auszug im 58. Stück vom 13. April 1811 ihrer gelehrten Anzeigen, der aber mehrere Unrichtigkeiten enthielt, weshalb auch im 71. Stücke ein Nachtrag folgte, welcher indefs jene Unrichtigkeiten nicht ganz hob, wodurch es denn auch kam, dafs die von mir angegebene Methode hin und wieder nicht richtig aufgefafst und selbst unrichtig, wie in des verehrten *Remer's* Lehrbuche der gerichtlich polizeilichen Chemie S. 610 f. wiedergegeben ist. Diefs hat mich veranlafst einen vollständigen Auszug aus der gedachten Abhandlung im *Kopp*'schen Jahrbuche der Staatsarzeneikunde 5. Th., Jahrg. 1812., zu geben, da ohnehin die Götting. gelehrten Anzeigen wohl nicht in die Hände aller gerichtlichen Aerzte kommen möchten.

Ganz neuerlich hat sich Hr. Dr. *Fischer* in Breslau in einer akademischen Dissertation mit demselben Gegenstande beschäftigt, und dieselbe in einer erweiterten Uebersetzung in diesem Journale Bd. 6. Heft 1. S. 60 u. f. abdrucken lassen. Ich gestehe, dafs ich diese Abhandlung und früher auch die Dissertation mit Vergnügen gelesen, aber auch zugleich bedauert habe, dafs der Verfasser meine angegebene Methode, durch den oben angeführten unvollständigen Auszug veranlafst, theils mifsverstanden, theils unrichtig aufgefafst hat. Es sey mir daher erlaubt, hier einige Bemerkungen über Dr. *Fischer*'s Arbeit nach dem Gange seiner Abhandlung niederzulegen.

Bei Prüfung der Hahnemann'schen Arbeit sagt *Fischer* in Rüchsicht des knoblauchartigen Geruches, welchen der Arsenik beim Erhitzen auf Kohlen u. s. w. verbreitet, als Bestätigung der Zweckmäſsigkeit dieses Verfahrens, daſs dieser eigenthümliche Geruch leicht von Geübten von andern ähnlichen Gerüchen zu unterscheiden sey; allein isolirt kann dieser Versuch nichts beweisen, da nicht immer schon Geübte und mit dem eigenthümlichen Arsenikgeruche Vertraute dergleichen gerichtliche Untersuchungen vornehmen. Auch scheint es dem Verfasser unbekannt zu seyn, daſs das Kupferammonium den Arsenik, wenn er in Fleischbrühe oder in einer blos mit Wasser gemachten Abkochung des Magens enthalten ist, nicht anzeigt, wenigstens sagt er bei der Darstellung des Hahnemann'schen Verfahrens nichts davon. Eine Bestätigung dieser von mir oft und erst jetzt wieder gemachten Erfahrung, findet sich auch in *Plattner's* quest. med. for. XXIV. und in einem Anhange zu *Hoffmann's* Inauguraldissertation de verbi divini ministro ad agrotorum lectulos commorante Viteberg. 1806 von *Seiler*, welche ich in diesen Tagen las.

Dasjenige, was Dr. *Fischer* bei Darstellung der Jäger'schen Verdienste in dieser Sache über das Experimentiren mit Reagentien überhaupt errinnert, ist gegründet und verdient die Aufmerksamkeit aller Experimentatoren; aber ungegründet ist es, wenn mir vorgeworfen wird, daſs ich es ganz übersehen hätte, daſs die Wirkung des schwefelwasserstoffigen Wassers durch die Gegenwart eines freien Laugensalzes verhindert wird, da ich doch deutlich gesagt habe, daſs die Arsenik enthaltende Flüssigkeit vor

Zumischung des genannten Reagens, so wie der übrigen, durch ätzendes Kali oder Ammonium neutralisirt werden mufs. Bei der Darstellung meiner Methode ist es mir unbegreiflich, wie Hr. Dr. *Fischer* rügen kann, dafs ich die Rose'schen Methode dahin verändert habe, dafs ich erst Salpetersäure zu den Contentis des Magens setze und nachher das Laugensalz. Offenbar hat der Verf. diese ganze Stelle mifsverstanden. Das Kochen der Arsenik haltigen Contenta des Magens mit ätzendem Kali ist überflüssig, da die Ursache, weshalb *Rose* den Magen mit kaustischem Kali behandelt, bei jener Auflösung wegfällt. Die Contenta brauchen blos mit Salpetersäure behandelt zu werden, um theils die darin enthaltenen organischen Stoffe zu zerstören, theils das etwaige Fett abzuscheiden. Ist diefs geschehen, dann mufs allerdings wieder Laugensalz bis zur Neutralisation der Säure zugesetzt werden, was auch *Rose* thut, nur mit dem Unterschiede, dafs er kohlensaures Kali zusetzt, ich aber ätzendes Kali oder Ammonium, um das zur Vertreibung der Kohlensäure abermals nöthige Kochen zu ersparen.

Wie überhaupt Herr Dr. *Fischer* manches in meinen Angaben mifsverstanden hat, so bin ich auch die unschuldige Ursache geworden, dafs derselbe wegen meiner Aeufserungen über die Methode des verewigten *Rose* an diesen auf meine Kosten zum Panegyriker wird. Dafs ich mit Achtung von *Rose*'s Methode spreche, kann jeder im Kopp'schen Jahrbuche nachlesen, und es bedurfte der vom Dr. *Fischer* für nöthig gehaltenen Abschweifung von seinem Gegenstande nicht, um so weniger, da Niemanden, der nur einigermassen in der chemischen Lite-

ratur bewandert ist, einfallen wird, *Rose*'s Verdienste um die Chemie verkleinern zu wollen. Wenn ich von Rose's Methode abwich, so geschah diefs aus der Ueberzeugung, dafs mein Verfahren einfacher und wie unten erhellen wird auch sicherer ist. Uebrigens bin ich wahrlich nicht so sehr von Eigenliebe beseelt, dafs ich mein Verfahren als das alleinige aufdringe, sondern überlasse es Jedem, meine Gründe zu prüfen und dann das Beste zu behalten. Schon ehe *Rose* seine Methode bekannt machte, habe ich mein Verfahren bei der in der obengedachten Abhandlung und im *Kopp*'schen Jahrbuche angeführten gerichtlichen Untersuchung mit Erfolg angewandt, aber dankbar habe ich auch *Rose*'s spätere Angaben in Rücksicht der Behandlung des Magens benutzt, und beide Methoden vereinigt, wie aus der Vergleichung deutlich genug hervorgeht.

Dr. *Fischer* warnt diejenigen, welche meine Methode befolgen wollen, vor dem schädlichen Irrthume, dafs wenn bei der Prüfung der Contenta des Magens, wie ich angegeben habe, kein Arsenik entdeckt wird, diefs einen vollständigen Beweis von der Abwesenheit des letztern abgebe, und die Untersuchung der Eingeweide als überflüssig unterlassen werden könne, denn es sey wohl denkbar, dafs durch die Länge der Zeit der in dem Magen enthalten gewesene Arsenik in die thierische Substanz der Magenhäute selbst eingedrungen und sich gleichsam chemisch mit ihnen verbunden habe, und in diesem Falle könne nur bei der Untersuchung der Eingeweide der Arsenik entdeckt werden, während in den Contentis auch keine Spur gefunden zu werden brauche. So lange aber noch Contenta im Magen

befindlich sind, so bin ich doch begierig die Verwandtschaftsgesetze kennen zu lernen, nach welchen der Arsenik, wenn er in jenen Contentis enthalten ist, sich aus denselben abscheiden und mit den Magenhäuten chemisch verbinden könnte, und so bei Prüfung der Contenta verschwunden wäre. Sind aber keine Contenta mehr im Magen enthalten, und ist dieser durch die Länge der Zeit, so wie der ganze Körper unverwest, oder vielleicht mumienartig eingetrocknet, so müssen natürlich der Magen und die Gedärme selbst untersucht werden, obgleich auch dann durch die chemische Prüfung kein Arsenik entdeckt werden kann, wie diefs bei der Untersuchung der von der bekannten Geh. Räthin Ursinus höchst wahrscheinlich vergifteten und nach Jahren wieder ausgegrabenen Personen der Fall war. (Vergl. *Augustin* Repertor. f. d. öffentl. und gerichtl. Arzeneiwissenschaft 1. St.) In diesem Falle kann man sich blos auf den Leichenbefund beschränken. Zu bedauern ist aber doch, dafs am eben angeführten Orte die Art der chemischen Untersuchung, welche befolgt wurde, nicht angegeben ist, um beurtheilen zu können, ob diese auch genau genug war. Vielleicht war aber auch der Arsenik durch das sich entwickelt habende Wasserstoffgas verflüchtigt worden. Hr. Dr. *Fischer* spricht nun sein Urtheil über meine Verfahrungsart dahin aus, dafs die Veränderungen, welche ich mit der *Rose*schen Methode vorgenommen, unwesentlich, ja selbst unzweckmäfsig wären, vorzüglich defshalb, weil sich aus dem durch Kalkwasser aus der Arseniksolution gefällten Kalkarsenik der Arsenik leichter und reiner darstellen lasse, als aus dem geschwefelten Arsenik je der Fall seyn könne,

was dadurch am deutlichsten bewiesen werde, daſs ich selbst anführe, daſs der aus dem geschwefelten Arsenik dargestellte Arsenik noch mit etwas Schwefel gemischt gewesen sey. Allerdings war mit dem sublimirten regulinischen Arsenik im angeführten Falle, (vergl. das *Kopp*'sche Jahrbuch) etwas Weniges von Schwefel mit in die Höhe gestiegen, welches anzuzeigen ich der Wahrheit schuldig war; allein dieſs kann der Methode nicht zum Vorwurfe gereichen, da des Resultat dadurch nicht leidet und auch *Rose* bei seiner Methode zugiebt (Journ. f. Chemie u. Phys. Bd. 2. S. 670) daſs durch die Feuchtigkeit etwas Boraxsäure mit in die Höhe gerissen wird, die aber den Erfolg nicht hindert. Ueberdem ist der geringe Antheil Schwefel, welcher mit in die Höhe geht, nicht chemisch mit dem Arsenik verbunden, sondern er steigt vor dem Arsenik auf, legt sich gröſstentheils oberhalb des metallischen Anfluges an und kann nachher leicht durch Abwischen von diesem getrennt werden, um so leichter wenn eine gröſsere als oben angegebene Menge Arsenik sublimirt wird, wie ich mich durch spätere Untersuchungen von mit ansehnlichern Quantitäten Arsenik vergiftetem Magen überzeugt habe. Alle diese vom Dr. *Fischer* gemachten Einwürfe können mich daher auch nicht bestimmen von meiner Methode abzugehen, um so weniger, da selbst *Fischer* die von *Hahnemann* und *Jäger* früher gemachte Erfahrung bestätigt, daſs das Kalkwasser in Rücksicht seiner Empfindlichkeit auf Arsenik dem schwefelwasserstoffigen Wasser weit nachsteht. Hiervon habe ich mich erst von Neuem durch Versuche überzeugt, die ich um die Wirksamkeit des von *Fischer* ange-

gebenen neuen Reagens des mineralischen Chameleons zu prüfen, anstellte. Von einem an einer anderen Krankheit Verstorbenen wurden die Contenta des Magens, welche vier Unzen betrugen mit einem Gr. weifsen Arsenik gemischt, und die Auflösung im Kochen mit Salpetersäure behandelt. Ein Theil der hellgelb gewordenen und mit ätzendem Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit wurde durch kochendes frisch bereitetes Kalkwasser nicht getrübt und setzte auch nachher keinen Bodensatz ab, aufser später den auf der Oberfläche gebildeten kohlensauern Kalk, weder wenn das Wasser zur Auflösung, noch wenn diese zu jenem gegossen wurde. Derselbe Erfolg fand statt, als der zerschnittene Magen mit fünf Gr. weifsem Arsenik und zwei Drachmen ätzendem Kali mit destillirten Wasser bis zu sechzehn Unzen Brühe gekocht, diese durch Salpetersäure zersetzt, filtrirt, mit ätzenden Ammonium neutralisirt und dann ein Theil mit kochendem Kalkwasser auf beide Arten gemischt wurde. Schwefelwasserstoffiges Wasser dagegen erzeugte sogleich eine gelbe Farbe und nachherigen Bodensatz.

Schon diefs allein mufs zur Anwendung des schwefelwasserstoffigen Wassers bestimmen, da es sehr gut möglich ist, dafs bei einer Vergiftung nur die obengenannte Quantität Arseniks, oder eine noch geringere, im Magen vorhanden ist, die man alsdann nicht durch Kalkwasser herausschlagen kann, man müfste denn die Auflösung abrauchen. Es kommt überhaupt bei der gerichtlichen Untersuchung auf Arsenik eben so sehr darauf an, dafs man sich durch empfindlich wirkende Reagentien vom Daseyn des

Arseniks überzeugt als auch darauf, daſs man zum Herausschlagen des Arseniks Behufs der Reduction desselben, die durchaus als der evidenteste Beweis nöthig ist, um das Corpus delicti dem Criminalgerichte überliefern zu können, das empfindlichste Reagens anwendet. Dieſs ist allein das schwefelwasserstoffige Wasser, da Kupferammoniak keinen so gut reducirbaren und mineralisches Chameleon überhaupt keinen Niederschlag liefert, und das Kalkwasser nicht so empfindlich ist. Was das mineralische Chameleon betrifft, so verdient Hr. Dr. *Fischer* allen Dank, daſs er auf dieses Reagens aufmerksam gemacht hat, welches fast noch empfindlicher als Schwefelwasserstoff den Arsenik anzeigt. Jedoch ist bei diesem Reagens zu bemerken, daſs auſser den von *Fischer* angeführten drei Fällen, es auch noch andere giebt, welche die Wirkung des mineralischen Chameleons abändern, und leicht zu Täuschungen Gelegenheit geben können.

Eben so schnell als die kleinste Menge in einer Auflösung enthaltenen Arseniks die rothe Farbe der Chameleonauflösung in eine gelbe umändert, bewirkt denselben Farbenwechsel auch die kleinste Menge von in einer Auflösung enthaltenem *schwefelsauern* oder *salzsauern Eisen*. Wird eine concentrirtere Eisenauflösung zur Chameleonauflösung gegossen, so entsteht bald ein gelbbrauner Niederschlag. Nur das vollkommen durch Salpetersäure oxydirte salzsaure Eisen läſst die rothe Farbe der Chameleonauflösung unverändert. Auch das essigsaure und salpetersaure Blei ändert die rothe Farbe der genannten Auflösung in eine gelbe um, nur mit dem Unterschiede, daſs dieſs nicht mit so verdünnter Auflösung als mit de-

nen des Arseniks und Eisens geschieht, und dafs durch das Blei sogleich ein schmutzig weifsgelber Niederschlag entsteht.

Es mufs also, bei Anwendung des mineralischen Chameleons, als Reagens auf Arsenik, durchaus darauf Rücksicht genommen werden, dafs kein Eisen oder Blei in der Auflösung enthalten ist, was anderweitige Reagentien darthun müssen.

Durch Quecksilber-, Zinn-, Kupfer- und Silbersalze wird die rothe Farbe der Chameleonauflösung nicht verändert, eben so wenig durch salpeter- und salzsauern Baryt.

Mit Berücksichtigung dieser Modificationen behält das Chameleon als ein sehr empfindliches Reagens auf Arsenik seinen Werth.

Nach allem diesem Vorangeschickten würde also nach meinem Dafürhalten das beste Verfahren, den Arsenik bei gerichtlicher Untersuchung von Vergiftungen zu entdecken folgendes seyn, jedoch überlasse ich gern dem Urtheil und der Prüfung der Sachkundigen, ob sie denselben den Vorzug vor den übrigen Methoden geben wollen.

Die nöthigenfalls verdünnten und filtrirten Contenta des Magens werden in einem kleinen Kolben oder Glase bis zum Kochen erhitzt, dann Salpetersäure in kleinen Portionen hinzugetröpfelt, bis die Flüssigkeit eine helle gelbe Farbe angenommen hat. Hierauf wird sie filtrirt und mit ätzendem Kali oder Ammonium neutralisirt und durch kochendes Kalkwasser, Kupferammoniak und schwefelwasserstoffiges Wasser geprüft. Geben diese Reagentien durch die bekannten Erscheinungen Arsenik zu erkennen, so kann noch als entscheidendes viertes Reagens,

mit Rücksicht auf die angegebenen Modificationen, das mineralische Chameleon, wenn seine Auflösung die rothe Farbe angenommen hat, angewandt werden.

Ist durch alles dieses das Daseyn des Arseniks erkannt, so wird die Flüssigkeit durch schwefelwasserstoffiges Wasser gefällt, der Niederschlag durch ein Filtrum abgesondert, ausgewaschen, getrocknet und dann zur Darstellung des regulinischen Arseniks mit einem gleichen Theile kohlensauern Kalis und einem halben Theile Kohle genau gemengt, in einer kleinen Retorte mit Vorlage oder in einer unten beschlagenen Barometerröhre sublimirt. Das sublimirte Metall wird sich dann beim Erhitzen auf einem Kupferbleche durch den Knoblauchgeruch als Arsenik zu erkennen geben. Uebrigens versteht sich, daſs hierzu nur ein kleiner Theil des Sublimats angewandt und der übrige aufbewahrt wird. Sind keine Contenta des Magens vorhanden, so wird der Magen und Zwölffingerdarm zerschnitten nach *Rose* mit kaustischem Kali gekocht, dann mit Salpetersäure behandelt und mit der filtrirten und neutralisirten Flüssigkeit wie oben verfahren.

Auf diese Weise wird auch die geringste zu einer Vergiftung angewandte Portion Arsenik unbezweifelt dargestellt werden. Will man auch noch die vom Dr. *Fischer* sehr deutlich angegebene Reduction des Arseniks durch Galvanismus bewirken, so kann man etwas von der arsenikhaltigen Flüssigkeit zu diesem Versuche anwenden, und dadurch das nach der oben angegebenen Methode erhaltene Resultat bestätigen. Jedoch würde ich rathen, da die Anwendung dieses Verfahrens wohl nicht jedes gerichtlichen Arztes Sache seyn möchte, und selbst

nach *Fischers* Angabe die Wirkung der einfachen Kette bei nicht reinen Arsenikauflösungen sehr langsam ist und selbst durch Einwirkung einer Säule von 40 einzölligen Plattenpaaren der Arsenik nicht metallisch glänzend, die organischen Stoffe müfsten den vorher durch Salpetersäure zerstört seyn, obgleich rascher abgeschieden wird, sich mehr auf das oben angegebene Verfahren zu beschränken, da man bei dessen Befolgung dem Richter des Corpus delicti in die Hand geben kann und überdem bei sehr verdünnten Arsenikauflösungen die Reduction durch Galvanismus sehr verzögert und erschwert wird, wie Dr. *Fischer* ebenfalls anführt.

Nachtrag.

Dies diem docet. Vorstehender Aufsatz war schon fertig und abgesandt, als ich Gelegenheit hatte, bei einer gerichtlichen Untersuchung eines Magens von einem Menschen, der in Verdacht stand, vergiftet zu seyn, erweiterte Erfahrungen über die Anwendbarkeit des mineralischen Chameleons als Reagens auf Arsenik zu machen. Mein Freund, der Medizinalassessor *Heekenkamp*, der mit jener Untersuchung beauftragt war, fand bei Anwendung des genannten Reagens Erscheinungen, die seine Aufmerksamkeit erregten, indem alle übrigen Reagentien keinen Arsenikgehalt anzeigten, die rothe Farbe der Chameleonauflösung aber augenblicklich durch die mit Salpetersäure behandelten Contenta des Magens in eine gelbe umgeändert wurde. Keine von den oben angeführten Ursachen, wodurch die rothe Farbe der

Chameleonauflösung in eine gelbe umgeändert werden konnte, war vorhanden, aber eben so wenig auch Arsenik. Versuche um den Werth oder Unwerth bei Chameleons als Reagens auf Arsenik auszumitteln, waren also durchaus nöthig und ich halte es für Pflicht, das Resultat dieser Versuche mitzutheilen.

Die Contenta des Magens sowohl blos, als mit Salpetersäure behandelt änderten sogleich die rothe Farbe der Chameleonauflösung in eine gelbe um, ohne das geringste Vorhandenseyn von Arsenik. Eben so eine einfache Abkochung des Magens mit Wasser und eine mit ätzendem Kali und nachher mit Salpetersäure behandelte Abkochung des Magens. Auf gleiche Weise verhielt sich eine Fleischbrühe von Kalb- und von Rindfleisch, sie mochte mit Salpetersäure behandelt seyn oder nicht. Als Ursache der Farbenveränderung der Chameleonauflösung konnte ich nichts anders annehmen, als den in der Fleischbrühe enthaltenen thierischen Leim, der durch Salpetersäure beim Kochen der verdünnten Auflösung nicht zerstört wird. Um mich von der Wahrheit dieser Meinung zu überzeugen, wurde eine Auflösung von Hausenblase bereitet und diese zu der rothen Chameleonauflösung gemischt. Sogleich wurde die rothe Farbe in eine gelbe umgeändert, als wenn Arsenik hinzugemischt sey.

Nach diesen Erfahrungen bin ich daher gezwungen, alle gerichtlichen Aerzte und Chemiker vor der Anwendung des mineralischen Chameleons als Reagens auf Arsenik bei Untersuchungen von wirklich oder vermeintlich vergifteten Magen und

deren Contentis zu warnen, weil man sonst Arsenik zu finden glauben möchte, wo keiner vorhanden ist.

Auch kann ich diese Gelegenheit nicht vorbeigehen lassen, ohne darauf aufmerksam zu machen, *dafs man sich zur Prüfung auf Arsenik nur schwefelwasserstoffigen Wassers bediene, welches man durch Zersetzung des aus gleichen Theilen Schwefels und ätzenden Kalks durchs Glühen erhaltenen Schwefelkalks mit gleichen Theilen Weinsteinsäure bereitet hat.* Schon früher habe ich in *Scherer's* allgem. Journ. der Chemie 10. Bd. 58. H. S. 440 gezeigt, dafs der auf nassem Wege bereitete Schwefelkalk als Reagens untauglich sey und eben so ist es der mit kohlensaurem Kalke auf trocknem Wege, wenn das Glühen nicht so lange fortgesetzt wurde, bis alle Kohlensäure entwichen ist. Schwefelwasserstoffiges Wasser aus dergleichen Schwefelkalk verändert eine Arsenikauflösung durchaus nicht und nur dann entsteht erst ein gelber Niederschlag, wenn Salpetersäure zu der Mischung hinzugetröpfelt wird.

Ueber Prüfung des ätzenden Quecksilbersublimats auf Arsenik

von

C. L. GAERTNER,
Apotheker zu Hanau.

Eine merkwürdige, den Chemiker und Pharmaceuten gleich interessirende Beobachtung, die ich kürzlich bei Gelegenheit der bekannten Prüfungsweise des ätzenden salzsauren Quecksilberoxyds auf Arsenikgehalt durch Kupferammoniakflüssigkeit machte, giebt mir Veranlassung zu diesem Schreiben, dessen Bekanntmachung, unsere positiven chemischen Kenntnisse vermehrend, zugleich einen Beweis abgeben kann, wie oft das Gelingen oder Mifsrathen eines Versuches, von dem mehr oder minder Beobachten unbedeutend scheinender Rücksichten, abhänge.

Ich machte nämlich bei obiger Veranlassung mehrere Gegenversuche mit ätzendem salzsaurem Quecksilberoxyd dem ich weifses Arsenikoxyd in verschiedenen Verhältnissen zugesetzt hatte, um mich von der Wirkung des Kupferammoniums auf den in dieser Mischung befindlichen Arsenik und von ihrer

derseitigen Verbindung zu Scheelischem Grün, rch Autopsie zu überzeugen; allein ich wurde ir durch folgende meinen Erwartungen nicht entrechende Resultate überrascht, die in mehreren ſshalb angestellten Versuchen stets dieselben blieben.

Löset man z. B. zwanzig Gran ätzendes salzures Quecksilberoxyd und einen Gr. weises Arsekoxyd in hinreichendem (℥ß — ʒvj) destillirtem 'asser auf, schlägt sodann nach der von Hahnemann gegebenen Prüfungsweise, das Quecksilberoxyd irch Aetzammoniak nieder, und prüft nun die von m Niederschlage durch Filtriren getrennte Flüssigit mit der Lösung des Ammoniumkupfers, so wird ch *kein* Scheelisches Grün bilden, sondern die Flüsgkeit blau und durchsichtig erscheinen, welche arbe selbst durch eine mehrstündige Digestion nicht ändert wird. Erst dann, wenn diese Lösung mit ehrerem reinen Wasser bis auf zwei Unzen verinnt wird, gehet die blaue Farbe des zugesetzten mmoniakkupfers in die bekannte grüne über.

In der Voraussetzung daſs das durch die Zersezung des ätzenden salzsauren Quecksilberoxyds mitlst ätzenden Ammoniaks in obigem Versuche entandene salzsaure Ammoniak die vorzüglichste Urıche des Ausbleibens des Scheelischen Grüns seyn ıögte, stellte ich mehrere Versuche mit Auflösungen es salzsauren Ammoniaks in Wasser, die in der alben Unze 20 Gr desselben mit $\frac{1}{4}$ bis 1 Gr. weiſsen rsenikoxyds enthielten, an.

Die Resultate stimmten völlig mit den obigen iberein, nur war hierbei eine weit gröſsere Verdünıung — 8 bis 10 Theile reines Wasser — erforderich, ehe sich Scheelisches Grün ausschied.

Salzsaures Kali und Natrum in ähnlichen Verhaltnissen mit Arsenik in reinem Wasser gelöset, verhinderten die Wirkung des zugesetzten Ammoniakkupfers nicht im mindesten.

Es läſst sich daher aus Angeführtem wohl mit Recht schlieſsen, daſs durch die Gegenwart des Salmiaks in obigen Flüssigkeiten, eine innige bis jetzt noch unbekannte Verbindung desselben entweder mit dem Arsenikoxyd oder dem Ammoniakkupfer bewirkt werde, die bei wenigem zur Auflösung angewandten Wassers, die Vereinigung der beiden letzteren zu Scheelischem Grüne verhindert. Wird nun diese Verbindung durch gröſseren Wasserzusatz geschwächt, so kann die natürliche Anziehung des Arsenikoxyds und Kupferammonium ungehindert erfolgen.

Ich hoffe, daſs diese Bekanntmachung für die *legalen* Prüfungen auf Arsenikgehalt von Nutzen seyn werde.

Nachschreiben des Herausgebers.

Das beste Prüfungsmittel des Quecksilbersublimats ist bekanntlich dessen Auflösung im absoluten Alkohol, der die fremden Bestandtheile, wie Arsenik, Eisen, versüſstes Quecksilber unaufgelöset zurückläſst. Es ist aber allerdings auffallend, daſs in der Schrift des so sorgfältigen Hahnemanns „die Kennzeichen der Güte und Verfälschung der Arzeneimittel Dresden 1787.“ S. 246 folgende Stelle vorkommt, die Hrn. Gärtner wohl die Veranlassung zu seiner für medicinisch gerichtliche Chemie, für welche Hahnemanns

Arbeiten classisch sind, allerdings interessanten Mittheilung gab:

„Befürchtete man im Quecksilbersublimat Arsenik, so dürfte man nur in einer Unze des stärksten bis zu 180° Fahrenheit erhitzten Weingeistes 420 Gran dieses Sublimats auflösen, und der Rest am Boden würde den weifsen Arsenik in Pulver zeigen, wenn über vier Gran darin vorhanden gewesen wären. — Deutlicher noch als diese Probe und entscheidend verneinend oder bejahend ist diejenige, wenn man man aus der wässerigen Auflösung einer Probe des verdächtigen Sublimats mit kaustischem Salmiakgeiste allen Quecksilberkalk niederschlägt und dann die filtrirte Flüssigkeit mit etwas Kupfersalmiak (gesättigte Auflösung eines Kupferkalks im kaustischen Salmiakgeiste) vermischt. Bleibt dann alles durchsichtig blau, so ist nichts darin, ist aber nur der mindeste Arsenik vorhanden, so fällt er (wie ich in meinem Buche von der Arsenikvergiftung gezeigt habe) mit dem Kupfer vereinigt, gelbgrün als Scheelisches Grün zu Boden, das auf Kohlen nach Knoblauch stinkt."

Dafs die letztere Angabe nicht ganz richtig seyn könne, davon wird man sich auch dadurch überzeugen, dafs frisch gefälltes Scheelisches Grün sehr leicht in Salmiak auflöslich ist, eine Auflösung die mit schön blauer Farbe erfolgt. Man wird sich, statt des salzsauren, auch des neutralen schwefelsauren oder salpetersauren Ammoniaks bedienen können. Indefs ist hier blos vom ganz frisch gefällten Scheelgrün die Rede, dessen blaue Auflösung bekanntlich durch bloses Ammoniak mit noch gröfserer Leichtigkeit erfolgt.

Dafs Verdünnung mit Wasser die blaue Farbe des in Salmiak aufgelöseten Scheelgrüns in die grüne verwandelt, wie Herr Gärtner bemerkt, konnt' ich nicht wahrnehmen, wiewohl dieser Zweck durch Aufkochung jener blauen Auflösung erreicht wird. Auch ohne sie beginnt der grüne Niederschlag nach einiger Zeit.

Da neuerdings durch die Abhandlung des Herrn Apothekers Martius in Erlangen über den Arsenikgehalt einer englischen Schwefelsäure (in dies. Journ. Bd. 5. S. 363.) hinsichtlich auf Bereitung des Kirchhof'schen Zuckers Sorgsamkeit erregt wurde, besonders auch in solchen Gegenden, wo Schwefelsäure aus arsenikhaltigen Schwefelkiesen bereitet wird: so will ich noch einige Worte über Prüfung eines Zuckersyrups auf Arsenikgehalt beifügen.

Ich erhielt nämlich einen solchen von der Fabrication des Hrn. J. *Behaghel* in Mannheim, die ziemlich im Grofsen betrieben wird, vor einiger Zeit durch einen Freund mit dem Wunsche zugesandt, ihn auf Arsenik zu prüfen.

Da schon bei der Bereitung des Kirchhof'schen Zuckers Kalk zur Neutralisation der Schwefelsäure angewandt wird, der, bei gehörigem Verfahren, die etwa vorhandene arsenige Säure mit niederschlägt: so ist offenbar, dafs, wenn noch von einer Sorgsamkeit hinsichtlich auf Arsenik die Rede ist, feinere Reagentien als Kalkwasser zur Erforschung der etwa noch vorhandenen Spur angewandt werden müssen. Ohnehin giebt Kalkwasser mit Zuckersyrup erwärmt, auch wenn er ganz rein ist, schon allein einen weissen reichlichen Niederschlag, der sich aber bei der

rkältung wieder auflöset, wovon Bd 5. S. 53. die prache war.

Das feinste Reagens für Arsenik, der geschwefelte Wasserstoff, war also anzuwenden. Da dieser idefs mit Arsenik einen gelben Niederschlag bewirkt: so mufste der schon an sich gelbe Syrup othwendig zuvor durch Erwärmung mit einem Zusatze von Salpetersäure entfärbt werden, was sehr eicht und schnell erfolgt. Die dicke saure Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit Ammoniak versetzt, wobei sich aber die gelbe Farbe wieder einfindet. Um diese aufs Neue zu entfernen, edientc ich mich einiger Tropfen Salzsäure, da von ieser, wenn sie auch ein klein wenig vorherrschend t (eine leichte Spur von gelber Farbe kann indefs chon durch Verdünnung mit Wasser unwahrnehmbar gemacht werden) das Schwefelwasserstoffgas nicht ersetzt wird.

Dieses wurde, aus mit Schwefelsäure übergossenem Schwefelkalk entbunden, in einem Gläschen über Wasser aufgefangen bis ¼ desselben davon erfüllt waren, womit es durch Schütteln eine concentrirte Auflösung bildete.

Man sieht, dafs bei dieser Verfahrungsart, gemäfs dem vorhin Gesagten, Kupferammoniak nicht füglich anwendbar gewesen wäre, während das gewählte Reagens auch die leiseste Spur des zum Zweck einiger Gegenversuche geflissentlich beigesetzten Arseniks zu erkennen gab.

Ich mufs übrigens bemerken, dafs ich den Syrup des Hrn. J. Behaghel ganz rein von allen schädlichen metallischen Bestandtheilen und überhaupt von durchaus guter Beschaffenheit fand.

Darstellung eines neuen Wärmegesetzes, die Temperatur der Körper an der Oberfläche betreffend.

Von
R. L. RUHLAND.

Die Hrn. Leslie und Rumford haben in ihren Versuchen über strahlende Wärme sich vorzüglich zweierlei Methoden bedient, um die Verschiedenheit, welche die Körper bei Durchlassung der auf sie einfallenden strahlenden Wärme zeigen, darzuthun; entweder haben sie nämlich polirte Blech- oder Messing-Kapseln, welche ein Thermometer hielten, mit heiſsem Wasser von einer bestimmten Temperatur gefüllt, und nun untersucht, wie vielen Einfluſs verschiedene Ueberzüge dieser Kapseln auf Erkältung des in ihnen befindlichen erhitzten Wassers hatten, oder sie haben die Wärme durchlassende Eigenschaft dieser Ueberzüge durch Reflexion der sie durchstrahlenden Wärme auf das von ihnen erfundene Thermometer différentiel (für welche Benennung ich im deutschen den Ausdruck: Vergleichungs-Thermometer vorschlagen möchte) und die strahlende Eigenschaft von mit ähnlichen Ueberzügen

bekleideten Schirmen, die in bestimmten Entfernungen von dem Wärme abgebenden Körper senkrecht aufgestellt wurden, bestimmt.

In allen hierüber angestellten Versuchen betrachten sie die, der strahlenden Wärme ausgesetzten, Körper als Wärme durchlassend, *passiv*, und, von den für das Licht bekannten Gesetzen ausgehend, haben sie für diese Durchlassung der strahlenden Wärme das Gesetz aufgestellt, daſs dieselbe durch die Oberflächen der sie mehr oder minder hindurchlassenden Körper bestimmt werde, und in umgekehrtem Verhältniſs der Reflexion stehe. Allein da diese Physiker die dem Versuche unterworfenen Körper immer nur unter der Form von dünnen Ueberzügen anwandten, so konnten sie nur darauf Rücksicht nehmen, welchen Einfluſs dieselben *auf den Wärme ausstrahlenden Ort* (die Wärmequelle) *und die hinter ihnen befindlichen kältern Körper* haben, wo sich dann fand, daſs sie jenen um so schneller erkälten, und diese um so schneller erwärmen, je bessere Strahler sie sind. Ein drittes Momentum blieb hier dagegen noch zu untersuchen, nämlich, *welche Temperatur die Körper selbst, während sie Wärme strahlen, so wie ihre Oberflächen* dabei haben.

Zu diesen Versuchen war nun aber der bisher von den genannten Physikern angewandte Apparat nicht mehr hinreichend, man muſste die Körper, statt dieselben unter der Form von Ueberzügen anzuwenden, in gröſserer Masse dem Versuche aussetzen. Man konnte eben so wenig zu Bestimmung der Temperatur dieser Körper sich ferner noch der Thermometer bedienen, da diese immer nur die seyende, ruhende Wärme eines Körpers angeben, nie

die in Bewegung begriffene, in ihm ein- und austretende als solche, weil es möglich ist, daſs zwei Körper eben so viele Wärme beständig abgeben, als sie aufnehmen, das Thermometer also in beiden gleichsteht, obgleich das Quantum Wärme, welches sie zu gleicher Zeit aufnehmen und abgeben, äuſserst verschieden seyn kann, wodurch nicht eine Verschiedenheit der Temperatur der Körper, aber wol derjenigen ihrer Oberflächen gegeben ist, da diese beständig von dem aufgenommenen und abgegebenen Wärmequantum zugleich getroffen werden, somit die doppelte Temperatur erhalten, wie aus der Folge noch weiter erhellen wird; ein Unterschied, der um so wichtiger ist, da schon Leslie und Rumford gezeigt haben, daſs die Aufnahme strahlender Wärme durch die Körper, bei gleichen Flächen ihrer Ausstrahlung gleich sey.

Ich bediente mich daher eines andern Mittels, das, so wenig ich es anfangs selbst zu hoffen wagte, mir doch, wie ich mich durch eine lange Reihe besonders darauf unternommener Versuche überzeugte, alle nur gewünschte Genauigkeit gab. Ich lieſs nämlich an Diameter und Höhe genau gleich groſse Kapseln von dünnem Pappendeckel, (später bediente ich mich hiezu auch mit demselben Erfolg anderer Substanzen), von 2–4 Zoll Diameter und 3–6 Lin. Höhe verfertigen, ich füllte diese mit den verschiedenen Substanzen, welche ich in möglichst gleichförmig feine Pulver verwandelt hatte, und, nachdem ich ihnen mit aller Sorgfalt eine gleich groſse Oberfläche gegeben — und sie so gestellt hatte, daſs sie, mit dem hintern Rande höher stehend, unter einem Winkel von 30–40° die Strahlen der auf sie einfallenden

Wärme erhielten, so bestreute ich mehrere Stellen derselben gleichförmig dick mit sehr fein gepulvertem Kampfer, und setzte nun diese Kapseln, deren immer nur zwei untereinander verglichen wurden, der strahlenden Wärme einer ganz gleichförmigen Wand eines Ofens von Eisenblech aus. Man regulirte hiebei, was übrigens nicht wesentlich war, die Wärme, um sie für alle Pulver ungefähr gleich zu haben, durch ihre gröfsere oder geringere Entfernung von der Wärmequelle, und bestimmte nun die Menge der aufgenommenen Wärme durch die Zeit, welche der Kampfer zu seiner Verdünstung auf den verschiedenen Körpern bedurfte. Wurde hiebei noch beobachtet, dafs der Winkel, unter dem die Körper die Wärme empfingen, im allgemeinen und vorzüglich für je zwei untereinander verglichene Körper genau gleich war, und man wo die Körper unter Pulverform angewendet wurden, denselben eine möglichst gleichförmige Dichtigkeit gab; ferner dafs die beiden jedesmal unter einander verglichenen Kapseln genau in der Mitte des auf beiden Seiten weit über sie hinaus reichenden Eisenbleches gestellt wurden, um vor allem störenden Einflufs der äufsern herbeiströmenden Luft völlig sicher zu seyn und ihn für beide Kapseln gleich zu machen: so gab dieses Verfahren, ich wiederhole es, durchaus constante Resultate, und die Sorgfalt, immer mehrere Stellen der dem Versuche ausgesetzten Flächen zugleich mit Kampfer zu bestreuen, um dadurch jedesmal Vergleichungspunkte zu erhalten, so wie die vielfache Wiederholung dieser allerdings mühsamen, und mich einen ganzen Winter hindurch täglich beschäftigenden Versuche setzten mich aufser aller Gefahr vor Irrthum.

So

Dieses vorausgesetzt, gehe ich zu den Versuchen selbst über. Setzt man, unter den angegebenen Bedingungen glänzendes Eisenblech und eben so dicken und grofsen Pappendeckel der strahlenden Wärme aus, nachdem man beide auf die angezeigte Art mit Kampfer an mehreren Stellen gleichförmig bestreut hat: so findet man, dafs auf letzterem schon aller Kampfer verdünstet ist, während man auf dem Blech kaum eine Abnahme desselben bemerken kann. Wählt man, statt des Bleches, eine nach allen Seiten gleiche Scheibe Siegellack oder Schwefel, so verhalten sich diese zu dem Pappendeckel, wie das Eisenblech, indem sie auch in Vergleichung mit diesem die Verdünstung auffallend retardiren. Eine eben so grofse Scheibe Korkholz nähert sich dagegen in der Verdünstungszeit mehr der Pappe, als der Siegellack- oder Schwefelscheibe. Man erhält dieselben Resultate, wenn man statt der hier genannten Scheiben Pulver in den beschriebenen Kapseln anwendet, und man erhält dieselben grofsen Verdünstungsunterschiede des auf ihnen angehäuften Kampfers zwischen Kienrufs und Kohle, Kienrufs und Schwefel, Magnesia und Glaubersalz, Bärlapsamen und Zucker, Asche und Amylum, Kohle und Zinnober, schwarzem Eisenoxyd und rothem Quecksilberoxyd, Bleiweifs und blausaurem Eisen u. s. w., wo immer der erste der genannten Körper der die Verdünstung beschleunigende ist. Alles Resultate, die so gleichförmig und scharf sind, dafs es nur einer leichten Wiederholung bedarf, um sich von ihrer Richtigkeit zu überzeugen.

Dieser Verdünstungsunterschied des der Oberfläche dieser verschiedenen Körper aufliegenden

Kampfers entspringt nun offenbar von einer Temperaturverschiedenheit, die an der Oberfläche dieser Körper Statt hat, diese kann aber nicht von der *auffallenden* strahlenden Wärme herrühren, wenn man, von den Gesetzen des Lichtes ausgehend, den Körpern zu ihr dasselbe Verhältniſs wie zum Licht giebt, weil dann, wenn nur die Gröſse der Oberfläche und der Einfallswinkel überall die gleichen sind, auch nothwendig die durch die auffallenden Wärmestrahlen erzeugte Temperatur dieselbe seyn müſste, der Körper mag ein guter Reflector seyn, oder nicht, weil, ehe es zur Reflexion kommen kann, die Wärmestrahlen doch schon aufgefallen seyn, und die Oberfläche berührt haben müssen. Es kann aber eben so wenig die *Reflexion* selbst den Unterschied geben, denn, wenn das Metall die auffallende Wärme beständig reflectirt, und sich dadurch in seiner Temperatur erhält, so giebt dagegen die Pappe, oder ein anderer Strahler, nach hinreichend schon früher erwiesenen Gesetzen, eben so viele Wärme wieder ab, als er aufnimmt, und erhält sich so, wie ich in der Folge dieser Abhandlung auch noch durch besondere thermometrische Versuche darthun werde, ebenfalls in seiner Temperatur.

Wie überhaupt, ohne darum die, von Scheele an, durch alle Physiker hinreichend bewiesene Reflexion der Wärme im geringsten bestreiten zu wollen, doch ihr Einfluſs auf Erwärmung der Körper durch strahlende Wärme bei weitem nicht so unbeschränkt angenommen werden darf, als es bisher geschah, sondern ein groſser Theil der bisher beobachteten Differenzen der Erwärmung andern Ursachen zugeschrieben werden muſs, zeigen folgende Versu-

che: Berufst man durch vorsichtiges Hin- und Herziehen über einem Kerzenlicht, oder auch durch Bemahlen mit schwarzem Tusch, eine Scheibe Pappe und eine eben so dicke und grofse Scheibe Metall gleich stark, so findet man, dafs wenn man beide Flächen, wie gewöhnlich mit Kampfer bestreut, unter einem schiefen Winkel der strahlenden Wärme aussetzt, auf der Pappe der Kampfer verdunstet ist, während auf dem eben so berufsten Metall man kaum eine Abnahme desselben bemerken kann. Wäre nun hier Reflexion der Grund dieses Verdünstungsunterschiedes, so müfste vielmehr auf dem berufsten Metall die Verdunstung schneller geschehen, denn da nach dieser Annahme beide Flächen gleiche Mengen strahlender Wärme erhalten würden, so müfste der Grund dieser Differenz in die selbst unter der Berufsung noch wirkende reflectirende Eigenschaft des Metalls gelegt werden, auf welche Art auch Prevost das Phänomen zu erklären sucht, dafs nach den Beobachtungen Leslies und Rumfords nur Ueberzüge von einer bestimmten Dicke am besten die Wärme hindurchlassen; allein diese müfste die Erwärmung der Oberfläche und die dadurch bedingte Verdünstung des aufliegenden Kampfers vielmehr noch erhöhen, da nun auch derjenige Theil Wärme, der bei der Pappe nach hinten durch- und so für Erwärmung des Körpers verloren geht, hier nach vorne wieder zurückgeworfen wird, und so nun auch noch auf den Kampfer wirkt. Man darf nicht glauben, dafs die ohnehin bei strahlender Wärme gar nicht in Anschlag kommende Verschiedenheit der Wärmeleitung, welche in dem erwähnten Falle zwischen Metall und Pappe Statt hat, irgend ei-

nen Einfluſs auf das Resultat habe. Denn nimmt man statt des Metalls eine eben so groſse, vorsichtig beruſste Scheibe Siegellack, Schwefel oder Bein, so erhält man genau dasselbe Resultat, und es ist dieses zugleich wieder gegen Reflexion sehr beweisend, da die letzt genannten Körper, obgleich weit schwächer reflectirend als Metall, doch eben so wirksam als dieses sind, und auf der andern Seite ihre Erwärmung hindernde Kraft auch dann nicht zunimmt, wenn man ihre vordere Seite mit einem Ueberzuge von Blattgold oder Steinöl bekleidet, und dieses nun erst mit schwarzer Farbe bemahlt.

Man erhält aber auch dann dasselbe Resultat, wenn man diese Scheiben, statt sie zu beruſsen und so frei aufzustellen, in mit Ruſs gefüllte Kapseln vergräbt, denn auch hier ist ihre Wirkung immer dieselbe. Bringt man nämlich 1 Linie tief unter die Oberfläche zweier gleichen, mit Ruſs gefüllten Kapseln ein in die Kapsel genau passendes Metallstück, so findet man, daſs die Verdünstung des Kampfers auf dieser Kapsel ausserordentlich retartirt ist in Vergleichung mit der andern, die kein solches Metallstück enthält, während sie in allen andern gleich ist. Bringt man in die eine Kapsel eine Metall- in die andere eine nach allen Durchmessern ihr gleichende Scheibe Pappe, so findet man, daſs wenn die Tiefe beider gleichförmig 1 bis 1 ½ Lin. unter dem Ruſs beträgt, die Verdünstung auf der die Pappe haltenden Kapsel um mehr als die Hälfte an Schnelligkeit diejenige, welche das Metall hält, übertrifft. Ist das Metall ein Frankenstück, und wird in die zweite Kapsel eine Scheibe Siegellack oder Schwefel gleicher Gröſse eingegraben, so ist die Verdünstung

auf den beiden letzteren Körpern ohne alle Ausnahme sogar noch langsamer, als auf dem über Metall befindlichen Kienruße. Je weiter man nun aber diese Scheibe in die mit Kienrufs gefüllten Kapseln, welche eine Höhe von 5—10 Lin. haben können, versenkt, um so mehr nimmt dann ihre retartirende Einwirkung auf Verdünstung ab, doch haben die letzt genannten Scheiben eine noch sehr sichtbare bei einer Tiefe von 3—4 Linien. Dafs mit der Tiefe ihrer Einsenkung ihre Einwirkung auf die strahlende Wärme, von welcher Art sie auch sey, abnehme, ist begreiflich, da, im Verhältnifs der Länge der Strecke, in welcher dieselbe in dem Rufs fortzugehen hat, wobei sie immer den Widerstand, welchen seine Cohäsion ihr entgegensetzt, überwinden mufs, sie überhaupt ihre strahlende Eigenschaft verliert und allmählig in wirklich geleitete übergeht, somit unter ganz andere Gesetze fällt; dagegen sollte nach der Theorie der blosen Wirkung der Oberfläche gerade das Gegentheil von den beobachteten Erscheinungen eintreffen; es sollten nämlich die im Rufs vergrabenen Reflectoren, statt die Verdünstung des Kampfers zu hindern, um so mehr sie befördern, je seichter sie mit dem Rufs bedeckt sind, weil sie in diesem Falle um so mehr ihre reflectirende Eigenschaft nach oben ausüben können, und umgekehrt sollte aus demselben Grunde, je tiefer sie in den Kienrufs eingesenkt werden, um so mehr die Zeit der Verdünstung zunehmen.

Noch entscheidendere Versuche gegen den blosen Einflufs der Oberfläche und die dadurch bedingte Reflexion giebt übrigens die Dicke bei völlig gleicher Beschaffenheit der Oberfläche. Nimmt man nämlich

zwei völlig gleich polirte, gleich grofse Scheiben von Blech, wovon die eine aber sehr dünn, die andere 4 bis 6mal dicker ist, oder nimmt man eine neue, völlig glänzende Zink- oder Kupferplatte, wie man sie in der galvanischen Säule anwendet, und eine eben so grofse Scheibe eben so glänzenden, aber weit dünnern Eisen- oder Kupferblechs, berufst man sie alle auf beiden Seiten gleichförmig dick, und setzt sie so, wie gewöhnlich, unter einem für alle gleichen schiefen Winkel der strahlenden Wärme aus, so findet man, dafs während auf der dickern Platte die Verdünstung kaum angefangen hat, sie auf der dünnern schon vollendet ist, und doch sind hier, die Dicke der Scheiben ausgenommen, alle andern Bedingungen völlig dieselben. Es ist derselbe Fall, wenn man zwei der Gröfse und den beiden Oberflächen nach völlig gleiche Scheiben von Pappe, die sich aber in ihrer Dicke wie 1 : 3 oder 1 : 4 verhalten, auf dieselbe Weise miteinander vergleicht: auch hier ist die Zeit der Verdünstung bei weitem für die dünnere Scheibe kürzer, und der Verdünstungsunterschied richtet sich genau nach dem relativen Unterschied der Dicke der beiden Scheiben. Man kann sogar durch die blose Dicke die Unterschiede, welche der Einflufs der Reflexion geben sollte, völlig aufheben. Schon oben bemerkte ich nämlich, dafs, wenn an Dicke und Gröfse gleiche Scheiben berufster Pappe und Metalls dem Versuche ausgesetzt werden, die Verdünstung des auf der Pappe liegenden Kampfers vollendet ist, während man kaum eine Veränderung an demselben auf dem eben so berufsten Metall bemerkt. Nimmt man nun aber statt des bisher angewendeten dickern Metalls (z. B. einer Zink- oder

Kupferplatte) eine dünne Scheibe von eben so berufstem Blech, oder vermehrt man die Dicke der Pappscheibe verhältnifsmäfsig, so gelangt man nach und nach dahin, dafs die Verdünstung zuerst auf beiden Scheiben gleich schnell geschieht, und endlich, so wie man jene immer dünner und diese immer dicker macht, die Verdünstung auf der Pappe sogar langsamer vor sich geht, obgleich an der Oberfläche beider nicht das Geringste geändert wurde. Hier wird also der stärkere Strahler zum schwächeren, blos dadurch, dafs man seiner Dicke zufügt, während alle andere Bedingungen dieselben bleiben.

Man hat dieselben Resultate, wenn man die Körper unter Pulverform anwendet, und man kann dieses auf zweierlei Art thun; entweder bringt man die mit verschiedener Leichtigkeit die Wärme strahlenden Körper in Kapseln von gleicher Höhe, füllt diese damit gleichförmig bis auf 1—2 Linien unter dem obern Rande damit an, und bedeckt sie hierauf mit Kienrufs, indem man diese 1—2 Linien, welche man übrig gelassen hat, damit erfüllt, so dafs diese Pulver alle gleichförmig durch den Rufs bedeckt werden, und man findet dann, dafs sie auch hier, obgleich die Oberfläche, welche sie der strahlenden Wärme darbieten, bei allen dieselbe ist, doch genau nach dem Verhältnifs, in welchem sie die strahlende Wärme durchlassen, das heifst, genau so, wie wenn sie von dem Rufs nicht bedeckt wären, und ihre eigenthümliche Oberfläche der auffallenden Wärme unmittelbar darböten, die Verdünstung befördern. Vergleicht man nämlich eine solche mit Feilspänen, Zinnober, Zucker, Glaubersalz u. s. f. gefüllte und hierauf mit Kienrufs gleichförmig bedeckte Kapsel

mit einer gleichen, die blos Kienrufs enthält, so zeigt sich, obgleich man die beiden Oberflächen in keiner Hinsicht von einander zu unterscheiden vermag, doch eine solche Differenz der Verdünstung, dafs auf der blos Kienrufs haltenden Kapsel die Verdünstung des Kampfers vollendet ist, während auf jenem man kaum eine merkliche Abnahme desselben wahrnimmt. Zahlreiche Wiederholungen gaben immer dasselbe Resultat. Kein Körper beförderte die Verdünstung so ausserordentlich, wie bloser Kienrufs, dann kommen bei genau gleichförmiger, 2 Linien hoher Bedeckung mit einer Kienrufsschichte, Magnesia, Pollen, schwarzes Eisenoxyd, Kohle, Schwefel, Eisenfeile, Zucker, rothes Quecksilberoxyd, Glaubersalz, Amylum u. s. f. in der Ordnung, dafs immer der erste der genannten Körper in Vergleichung mit dem zweiten die Verdünstung beförderte, und der Unterschied bei Zusammenstellung der ersten mit den letzten dieser Reihe am gröfsten war.

Die zweite Art diese Versuche anzustellen, ist diese, dafs man, den Versuch umkehrend, die eine der Kapseln gröfstentheils mit Kienrufs, oder einem die Wärme leicht hindurchstrahlenden Körper anfüllt, und diesen um 1—2 Linien hoch mit einem minder guten Strahler genau gleichförmig belegt, während man die andere gleiche Kapsel mit den letzten Körper ganz erfüllt. Auch hier nämlich, wo nun die Oberfläche beider Kapseln ganz gleichförmig ist, fällt die stärkere Verdünstung bei weitem auf diejenige Seite, wo der minder gute Strahler, statt die ganze Kapsel auszufüllen, nur eine dünne Decke auf dem bessern Strahler bildet. Man überzeugt sich leicht von dem grofsen Unterschiede, wenn man die

ich schon mehrmals anführte, von den Hrn. Leslie und Rumford für strahlende Wärme aufgestellten Gesetz, daſs die Körper in dem Grad, in welchem sie die Wärme leichter aufnehmen, dieselbe auch wieder schneller abgeben, bei abnehmender Temperatur alle Erscheinungen gerade die entgegengesetzten von denjenigen seyn, welche man bei zunehmender Temperatur (strahlender Wärme) erhält. Es sollten nämlich, wenn man des Abends in dem Augenblick, in welchem die Temperatur der Luft zu fallen anfängt, die Körper der Verdünstung aussetzt, diese, je bessere Strahler sie sind, um so kälter relativ auf andere minder gute Strahler seyn, weil so wie sie jede ihren zukommende Wärme leichter aufnehmen, so sie auch die durch die bisherige Tageswärme erhaltene Temperatur um so schneller verlieren würden; es müſste somit auf sie gestreuter Kampfer um so langsamer verdünsten, je besser der Körper strahlte, und es müſsten die Verdünstungs-Unterschiede überhaupt ausserordentlich schwach seyn, weil bei dem nur sehr allmählichen Sinken der Temperatur des Tages mit Untergang der Sonne die Körper, welches auch ihr Strahlungs- oder Leitungs-Unterschied sey, Zeit genug haben, sich immer mit der Luft gleichförmig zu erkälten und so beständig einerlei Temperatur mit ihr zu behalten. Oder, wenn man auch annehmen wollte, daſs der minder gute Strahler, als solcher, sich immer etwas länger warm hält, weil er seine einmal erhaltene Temperatur nicht so leicht wieder abgiebt, als der bessere Strahler: so müſsten doch diese Wärme-Differenz, so wie auch, als unmittelbare Folge hievon, das Wärme-Quantum, welches der minder gute, und

darum, zu Folge dieser Annahme, sich länger warm haltende Strahler, dem sich darum schneller erkaltenden, bessern Strahler abgiebt, damit das Wärme-Gleichgewicht sich immer wieder herstelle, so unbedeutend seyn, daſs man sie für den Versuch als merklich null annehmen müſste, so wie auch wirklich das Thermometer bei abnehmender Temperatur des Tages, in verschiedene Substanzen versenkt, durchaus keinen Temperatur-Unterschied angiebt, obgleich man ihn nach der Theorie erwarten könnte.

Von dem allen geschieht nun aber gerade das Gegentheil; weder zeigt sich auf dem besseren Strahler langsamere, noch eben so schnelle Verdünstung als auf dem minder guten, sondern bei weitem *schnellere*. Setzt man nämlich im ungeheitzten Zimmer des Abends, so wie die Temperatur der Zimmerluft zu fallen anfängt, auf die bisher angegebene Art Kampfer auf zwei ganz gleichen Kapseln, von denen die eine mit Kienruſs, die andere mit Kohle gefüllt ist, der Verdünstung aus: so findet man, wenn man die Vorsicht gebraucht hat, den Kampfer nur möglichst dünne aufzutragen, damit die Verdünstung möglichst schnell geschehe, daſs in einigen Stunden, während das Thermometer um 1—2, höchstens 3° gefallen ist, der Kampfer auf dem Kienruſs verdunstet ist, während er sich auf der Kohle noch gröſstentheils vorfindet. Nimmt man statt dieser Körper in denselben Kapseln Kienruſs und rothes Quecksilberoxyd, oder Kienruſs und Amylum, so sind die Unterschiede noch auffallender. Man erhält sie eben so bei schwarzem Eisenoxyd verglichen mit rothem Quecksilberoxyd, Magnesia zu Glaubersalz, Asche zu schwarzem Schwefelquecksilber, schwarzem Eisenoxyd

zu Amylum, Pollen zu Schwefel, wo immer der erstgenannte der angeführten Körper derjenige ist, welcher die Verdünstung am schnellsten auf sich hervorbringt. Es wurden auf dieselbe Art noch viele andere Körper mit einander verglichen, und immer zeigte sich, daſs sie genau dieselben Unterschiede gegen einander geben, welche sie bei strahlender Wärme darbieten. Aber auch alle andern Verhältnisse, welche bei strahlender Wärme Einfluſs hatten, zeigen sie genau auf dieselbe Weise auch hier; so verhält sich Pappe genau eben so zu glänzendem Blech, beruſste Pappe zu beruſstem Blech, Ruſs in einer Kapsel für sich zu einer andern Kapsel, in welcher unter der Ruſsschichte ein schlechterer Strahler befindlich ist u. s. w. wie wenn diese Körper der strahlenden Wärme eines erhitzten Körpers ausgesetzt wären. Man erhält diese Resultate auf dieselbe Art, wenn man, statt des Abends sogleich, wenn die Tageswärme abzunehmen anfangt, die Versuche erst um 11—12 Uhr Abends anstellt, und den Kampfer so dick aufstreut, daſs, wie man dafür das Maaſs bald durch einige vorläufige Versuche abnehmen kann, die Verdünstung bis gegen Morgen dauert, auf welche Weise man dann gesichert ist, daſs der bessere Strahler gewiſs nicht noch eine höhere Temperatur als der minder gute haben kann, die man in ihm vermöge der gröſseren Leichtigkeit, mit welcher er Wärme einläſst, vermuthen könnte, weil er dieselbe von dem Augenblick an, wo die Temperatur wieder zu fallen anfängt, längst abgegeben haben würde.

Hier, wo während der ganzen Versuch-Zeit die Temperatur im Abnehmen ist, kann nun somit gar

kein merklicher Einfluſs von strahlender Wärme stattfinden, soweit man dieselbe blos da sich denkt, wo ein Körper eine höhere Temperatur als ein anderer haben muſs, damit sie Statt habe. Man muſs annehmen, daſs die beiden mit einander verglichenen Körper von verschiedener Strahlungsfähigkeit, vor dem Experiment, zumalen wenn es aus den so eben angeführten Gründen später unternommen wird, gleiche Temperatur haben, und man kann sich leicht davon noch durch den Thermometer überzeugen, der in allen Pulvern gleichen Stand behauptet; es kann also nicht eine gröſsere Menge Wärme, die, vorher durch den bessern Strahler absorbirt, nun bei anfangender Temperatur-Abnahme aus ihm heraustritt und an die Luft übergeht, die schnellere Verdünstung des aufliegenden Kampfers bewirken. Eben so fällt damit der andere Einwurf, daſs der Grund in einem Wärme-Ueberschuſs des schlechteren Strahlers liege, der, in den bessern und darum schon kälter gewordenen Strahler eindringend, so die Masse der seine Oberfläche durchdringenden Wärme vermehren könnte, weil eine solche Ungleichheit der Temperatur der beiden dem Versuche ausgesetzten Körper gar nicht Statt hat.

Man antwortet aber noch auf eine entscheidendere Weise diesen Einwürfen durch folgende, alle nur gewünschte Sicherheit zulassende, Versuche. Da nämlich Leslie und Rumford die auſserordentliche starke Reflexion der strahlenden Wärme durch glänzende Metallflächen hinreichend erwiesen haben, so umgab man die beiden dem Versuche unterworfenen Kapseln, die man auf eine Scheibe glänzenden Blechs gestellt hatte, mit einem Fuſs hohen Cylinder

sehr glänzenden Stanniols, den man mit einer Scheibe desselben Metalls bedeckte, oder man umgab jede der beiden auf Blech gestellten Kapseln mit einem solchen Cylinder, so daſs man zwischen beiden einen Zwischenraum von 1 Zoll lieſs; man bedeckte jeden für sich nun mit einer Scheibe desselben sehr glatten und glänzenden Stanniols; man stellte selbst das Blech, auf welchem die Kapseln standen, auf Glasfüſse, damit es auch nach unten blos Luft hatte, und somit keine Leitung, sondern blos Strahlung Statt haben konnte; und ob man nun gleich auf diese Weise gewiſs seyn durfte, daſs die geringe, durch äuſsern Temperaturwechsel während des Versuches bewirkte strahlende Wärme, die man übrigens an dem - während der Versuche sehr gleichförmig und langsam fallenden Thermometer nie wahrnehmen konnte, so wie die noch mehr hypothetische, welche dadurch hätte entstehen müssen, daſs die verschiedenen Körper noch nicht auf einerlei Temperatur gekommen waren, mehr als hinreichend abgehalten worden war: so waren die Verdünstungs-Verhältnisse, welche die Körper gegeneinander beobachteten, doch immer gleich stark und auffallend, und genau denselben Gesetzen folgend, wie wenn diese Körper der strahlenden Wärme eines erhitzten Eisenbleches ausgesetzt worden wären.

Aber selbst dann auch erhielt man diese Resultate, wenn man Tage wählte, an welchen die Temperatur während der Zeit des Versuches so wenig wechselte, daſs man sie für diese Versuche als stehend ansehen konnte, wo nämlich an regnerischen Frühlingstagen das Thermometer während des Versuches kaum um $\frac{1}{2}$ bis 1° R. gewechselt hatte, und

am Ende des Versuches auf seinen Stand, den es zu Anfang desselben beobachtete, zurückgekommen war, nur mufste man in diesem Falle den Kampfer möglichst fein und dünn auftragen, was ich gewöhnlich mit der Spitze eines Federmessers that, um bald hinreichende Verdünstung zu erhalten. Die Resultate waren auch hier übrigens genau dieselben, wenn man auch bei diesen Versuchen jede der Kapseln besonders mit 2 Stanniol Cylindern umgab.

Man ist daher zu der, die gröfste Aufmerksamkeit verdienenden, Annahme genöthigt, dafs die Körper im allgemeinen, und zwar um so besser, je bessere Strahler sie sind, nicht nur, wie bisher angenommen wurde, *bei strahlender Wärme* in dem gewöhnlichen Sinn, d. h. bei Wärmestrahlen von einer höheren Temperatur als diejenige des Körpers ist, welchen sie treffen, sondern überhaupt *bei jeder Temperatur* die Fähigkeit haben, die sie umgebende Wärme anzuziehen, während die Kraft, welche sie darauf ausüben, doch nicht stark genug ist, um sie zugleich in sich zu halten, sondern sie ihnen auf dieselbe Art immer wieder durch die umgebenden Körper entzogen wird. Dadurch ergeben sich zwei sehr wichtige Gesetze: ein Körper, von glänzendem, und somit sehr vollständig reflectirendem Metall auf allen Seiten umgeben, ist, wenigstens nach allen bisherigen Erfahrungen über die Reflexion der Metalle, keiner oder nur sehr weniger strahlender Wärme ausgesetzt und da er von einer selbst doppelten Schicht solchen Metalls umgeben, doch genau noch eben so starke Verdünstungs-Unterschiede in Vergleichung mit andern Körpern giebt, die minder gute Strahler

sind, als ohne diese Umhüllung, so muſs man annehmen, daſs die Körper überhaupt *durch eine eigenthümliche Thätigkeit die Wärme beständig aufnehmen*, sich active und eben so zu ihr verhalten, wie die dem Lichte ausgesetzten mancherlei Arten von Leuchtsteinen, die auch in derselben Zeit, in welcher sie Licht aufnehmen, schon wieder solches abgeben, leuchten, was, wenn es nicht zu weit führte, sich eben so für das Verhältniſs der Körper zur Electricität und den unwägbaren Fluiden im allgemeinen beweisen liese. Daſs alle Körper mit einer verschiedenen Kraft auf die Wärme einwirken, zeigt sich auch am überzeugendsten noch dadurch, daſs, wenn man in Kapseln von glänzendem Blech, welche ganz nach Art der von Pappe angewandten verfertigt werden, Kienruſs in die eine, und Amylum oder einen andern schlechtern Strahler in die andere bringt, und sie so, nach unten frei stehend, entweder strahlender Wärme oder irgend einer andern Temperatur aussetzt, der Verdünstungs-Unterschied des auf ihnen liegenden Kampfers genau derselbe ist, wie wenn sie von Pappe verfertigt wären. Hier kann nun, wegen der reflectirenden Eigenschaft des Metalls der Verdünstungs-Unterschied nicht dadurch erklärt werden, daſs die Wärme, den Kienruſs leichter durchdringend, sich immer schneller wieder nach hinten verlor und durchging, sondern es ist schlechthin kein anderer Grund möglich, als daſs die guten Strahler nicht mit derselben Kraft die Wärme zurückhalten, ein geringeres Anziehungs-Vermögen auf sie ausüben, daher sie ihnen immer entgeht, und sie somit immer wieder neue anzuziehen genöthigt sind. Es kommt dann damit auch überein, daſs die

Körper, nicht wie im Licht gleichförmig von den Wärmestrahlen getroffen werden, sondern sie denselben eine bestimmte Richtung gegen sich zu geben und sie von ihrem geradlinigen Wege abzubeugen vermögen, so dafs die sich immer schneller erkältenden Korper, so wie die kältern überhaupt, eine gröfsere Menge davon gegen sich hin determiniren als die wärmern.

Das zweite Gesetz, um welches es bei dieser Arbeit vorzüglich zu thun war, ist dieses, dafs durch dieses Verhältnifs, welches die Körper überhaupt zu der Wärme haben, *an der Oberfläche der Körper sich ein sehr merkwürdiger Wärme-Verkehr bildet*, der nur durch diese Art, die Versuche anzustellen, gefunden werden konnte. Indem nämlich die Körper die Wärme beständig absorbiren, ohne sie darum auch wirklich bezwingen und in sich halten zu können, so nehmen sie, während ihre Temperatur immer dieselbe bleibt, doch um so mehr Wärme auf, je mehr sie in einer gegebenen Zeit davon wieder verlieren, d. h. je bessere Wärmestrahler sie sind; dadurch bildet sich denn, und zwar bei jeder Temperatur, beständig eine höhere Temperatur auf ihren Oberflächen, als sich in ihrem Innern bilden kann, weil dieses immer nur so viele Wärme aufnimmt, als es abgiebt, jene aber eben sowohl durch die aufgenommene als abgegebene Wärme getroffen werden, somit das Doppelte erhalten. Es zeigt sich damit zugleich, dafs das sogenannte Wärme-Gleichgewicht nicht, wie man meynen könnte, in gegenseitiger Ruhe der Körper in Beziehung auf die Wärme, sondern vielmehr, wie es Prevost zuerst aus theoretischen Gründen dargethan hat, in einer con-

tinuirlichen sehr lebhaften Anziehung und Abstofsung derselben und dadurch gegebenem wechselseitigen Bestrahlen der Körper besteht.

Ich habe oben mehrmals bemerkt, dafs bei abnehmender Wärme und überhaupt bei der durch äufsere Influenzen verschieden abgeänderten Temperatur der Luft im Schatten alle Körper immer gleiche Wärme zeigen, wenn man sie mit gleich gehenden Thermometern untersucht. Man könnte hier etwa einwerfen, dafs der Thermometer vielleicht zu unempfindlich sey, um Temperatur-Differenzen anzuzeigen, die denn nachher doch beträchtlich genug wären, um auf die Verdünstung des Kampfers zu influiren. Ob nun gleich die Verdünstung dieses Körpers selbst nicht so leicht geschieht, dafs sie nicht eine ziemliche Wärme nöthig hatte, und überhaupt dieses Mittel so empfindlich nicht ist, so wollte ich doch auf anderem Wege mich noch davon überzeugen, um so mehr, da auch Morozzo versichert, dafs ein mit Kohle umgebenes Thermometer sich immer um $1-2°$ der Thermometerscale höher halten soll. Ich stellte daher folgenden, sehr genaue Resultate zulassenden, Versuch noch besonders darauf an. Ich umgab die beiden gleichgrofsen Kugeln eines mit vieler Genauigkeit verfertigten Rumford'schen Vergleichungs-Thermometers (Thermomètre differentiel) mit, dem Volum und der Form nach, völlig gleichen Kapseln von steifem Papier, notirte zuerst den Stand des Index während sie leer waren, so wie den eines zur Seite des Instruments hängenden Thermometers, und füllte hierauf die eine der die Kugeln umgebenden Kapseln mit einem verhältnifsmäfsig sehr guten Strahler (Kienrufs, Asche, Bär-

lapsamen, Magnesia u. s. f.) die andere mit einem verhältnifsmäfsig sehr schwachen (Schwefel, Glaubersalz, Zucker, Amylum u. s. f.) und zwar so, dafs diese Pulver genau die ganze Kugel des Thermometers umgaben, und noch einige Linien hoch sie bedeckten, somit eine höhere Temperatur des einen die Kugel einhüllenden Pulvers, selbst bei sehr geringer Differenz, den Index dieses so sehr empfindlichen Instrumentes gegen die andere Kugel hätte treiben müssen; allein dieses war nicht der Fall, wenigstens konnte ich keine bestimmte Differenz erhalten, welche Pulver ich auch nehmen, oder welche Gröfse ich den Kapseln und dadurch der die Thermometerkugeln umhüllenden Schicht geben mochte, so wie auch dann das Resultat sich nicht abänderte, wenn man die eine Kapsel völlig leer liefs, und somit nur Luft umgab. Man könnte zwar diesem Versuch entgegensetzen, dafs der gröfste Theil der Pulver nicht unmittelbar mit der Luft in Verbindung stand, sondern von dem Papier umgeben war, allein theils war denn doch die Oberfläche frei, und auf diese beide Kapseln gestreuter Kampher verdunstete mit seinen gewöhnlichen Unterschieden, theils hatte ich mich schon durch frühere, oben angegebene, Versuche überzeugt, dafs durch dieses nicht dicke und rauhe Papier die Strahlung sehr vollkommen geschah, womit auch Leslies Versuche übereinkommen.

Ich habe mir viele Mühe gegeben, eine Tabelle mehrerer Körper nach der Stärke ihrer Strahlung aufzustellen. Meine bisherige Methode befolgend hatte ich den Vortheil, weit mehrere Körper dem Versuch aussetzen zu können, als es Leslie und

Rumford vermochten, da man wohl eine große Zahl Körper unter der Form gleichförmig feiner Pulver, aber nur wenige unter der Form von Ueberzügen der von diesen Physikern angewandten Kapseln untersuchen kann. Eben so war es mir leichter, diesen Pulvern gleichförmige Dicke zu geben, was bei Ueberzügen eben so unmöglich ist, und es macht die Vernachläſsigung dieses Umstandes, der den gröſsten Einfluſs auf diese Resultate hat, mehrere Versuche von Leslie, in denen er z. B. Glas mit einer so ausserordentlich viel dünneren Kienruſsschicht vergleicht, sehr unsicher. In allen hierüber angestellten, übrigens vielfach wiederholten Versuchen hatten die Kapseln genau gleiche Höhe und Diameter, sie standen mit dem hintern Rande gleichförmig erhöht, und waren nach unten daher in freier Berührung mit der Luft. Die Ordnung, welche sie nach der Fähigkeit, die Verdünstung auf sich zu befördern, einnehmen, ist folgende:

Kienruſs,
Asche,
Magnesia,
Papier,
Pollen (Bärlapsamen)
Kalk }
Weinstein }
Bleiweiſs,
Gummi Ammonium,
schwarzes Eisenoxyd, }
Kohle, ... }
Kolophonium, (die eingeklammerten standen
Siegellack, hiebei einander sehr nahe)
Myrrhe,

Sanderach,
Eisenfeile,
schwarzes Schwefelquecksilber, }
Schwefel, ... }
Schwefelantimonium,
Zucker,
blausaures Eisen,
schwefelsaures Natrum,
essigsaures Kupfer,
rothes Schwefelquecksilber,
Stärkmehl,
rothes Quecksilberoxyd.

Vergleichen wir nun diese Tabelle mit der von Leslie, so zeigt sich viele Uebereinstimmung; auch bei ihm ist Kienrufs der am besten Wärme strahlende Körper, Schreibpapier folgt bald darauf, Gummiharze nehmen die Mitte seiner Anordnung ein, und einige Metalloxyde schliefsen, indem sie unmittelbar an die vorzüglich schwachen Strahler, die reinen Metalle, sich anschliefsen. Diese Uebereinstimmung liefs sich aber auch erwarten, da Leslies wärmestrahlende Körper immer denjenigen entsprechen, welche auch die Verdünstung am meisten befördern, so dafs man die einen Versuche als supplirend für die andern annehmen kann, da die höhere Temperatur auf der Oberfläche selbst wieder ihren Grund in der Leichtigkeit, mit welcher die erhaltene Wärme wieder abgegeben wird, und der damit in Verhältnifs stehenden Erkältung hat.

Untersuchen wir nun aber weiter, welches die Eigenschaften seyn können, die diese Verschiedenheit der Wärmestrahlung in den Körpern hervorbringen, so zeigt sich zuerst, dafs der Unterschied sich nicht

nach *Leitung* richtet: gute Leiter gehen ohne allen Unterschied schlechtern vor, und umgekehrt, was sich auch nach den frühern Versuchen von Leslie und Rumford erwarten liefs. Eben so wenig hat die *Farbe* Einflufs, wie man es bei der Aehnlichkeit, welche in Befolgung vieler der wesentlichsten Gesetze die Wärme mit dem Lichte hat, erwarten könnte; wir sehen vielmehr, dafs in dieser Tafel die weifsen Körper neben die schwarzen sich reihen, und überhaupt mehr Licht reflectirende Farben andern, denen diese Eigenschaft weniger zukommt, bald vor- bald nachstehen. Ohnehin sind Versuche auf Farbe immer zweideutig, weil mit verschiedenen Farben man auch verschiedene Substanzen hat, und man somit nie angeben kann, wie viel der Farbe als solcher, und wie viel der Substanz zukommt. Man könnte nur dann reine Resultate hierüber erhalten, wenn man Körper fände, die aufser ihrer Farbe in allen andern Eigenschaften zusammen kämen, was unausführbar ist. Derselbe Fall ist es mit der *Verbrennlichkeit*. Man hätte, da sie bei der Wärme überhaupt eine so bedeutende Rolle spielt, auch in diesen Versuchen einen Einflufs von ihr erwarten sollen, allein auch sie scheint ganz unwirksam zu seyn; denn so sehen wir Rufs, Asche und Pollen Salzen und Oxyden vorstehen, und umgekehrt Zucker, Schwefel und Gummiharze andern minder oxydabeln Körpern nachfolgen, und diese wieder brennbareren, wie dem Amylum, vorausgehen.

Anders ist es dagegen mit der *Lockerheit* der Körper, die erste Eigenschaft, welche bestimmend auf Strahlung einwirkt, denn nicht nur ist es bekannt, dafs die Gase im allgemeinen bessere Strahler

der Wärme als alle festen Körper sind, sondern wir sehen auch, dafs die specifisch leichteren Körper, wie Rufs, Asche, Talkerde u. s. w. an das eine Ende der Reihe sich als vorzügliche Strahler reihen, dagegen die schwerern Körper, wie die Oxyde derzumal schwerern Metalle, mehr das andere Ende einnehmen, und die lockere Pappe mehr als gleich dickes Metall bei demselben Zustand der Oberfläche, so wie das lockerere Löschpapier mehr wirkt, als anderes eben so dickes, aber dichteres Papier. Demungeachtet ist es sichtbar, dafs dieses nicht das einzige Gesetz seyn kann, welches bestimmend auf Strahlung einwirkt. Dieses zeigen die flüssigen Körper, welche, wenn wir auch Prevosts genaue Versuche hierüber berücksichtigend, nicht mit Leslie ihnen alle strahlende Eigenschaft absprechen wollen, doch darin den festen Körpern nachstehen, obgleich sie leichter als die meisten derselben sind, sondern es zeigte sich auch in vielen, darauf noch besonders angestellten, Versuchen constant, dafs feine Eisenfeile, blausaures Eisen, schwarzes Schwefelquecksilber u. s. w. dem Amylum vorgingen, schwarzes Eisenoxyd eben so dem Zucker, selbst noch der Kohle, schwarzes Schwefelquecksilber äufserst stark dem rothen, so wie dem rothen Quecksilberpräcipitat, dagegen Schwefelantimonium dem schwarzen Schwefelquecksilber, Schwefel dem kohlensauren Blei u. s. w. nachstanden, was alles nicht hätte seyn können, wenn die Dichtigkeit und Schwere der Substanzen allein das bestimmende Princip ihrer Strahlung wäre. Hier hat offenbar noch eine Eigenschaft Einflufs, und dieses ist die *Elasticität*; nicht nur sind nämlich die Fluida, die sich durch ihre besonders schwache Strahlung

auszeichnen, diejenigen Körper, welche ganz vorzüglich unelastisch sind, sondern wir sehen zugleich bei Vergleichung der Verdünstungsfähigkeit der festen Körper untereinander, dafs, wo der leichtere Körper dem schwerern darin nachsteht, da auch derselbe zugleich immer spröder und unelastischer ist, wie uns das Verhältnifs des rothen Schwefelquecksilbers zu dem schwarzen, des Schwefelantimoniums zu dem letztern, des Amylums, Zuckers u. s. w. zu weit schwerern und dichtern Körpern beweiset, so dafs es scheint, dafs die Eigenschaft, mit welcher die Körper Wärme aufnehmen und wieder abgeben, gleich ihrer Lockerheit sey, multiplicirt mit ihrer Elasticität.

Warum die Lockerheit Einflufs auf dieses Wärme-Verhältnifs habe, ist leicht einzusehen; giebt man einmal den Körpern eine Kraft, mit welcher sie die Wärme aufnehmen und in sich halten, so ist natürlich, dafs, wenn alle Verhältnisse gleich sind, diese Kraft um so geringer seyn mufs, je geringer die Masse ist. In Beziehung auf Elasticität mufs diese Eigenschaft aber wohl an ein anderes, sehr merkwürdiges Verhältnifs, das Gough *) beobachtete, angeknüpft werden. Bekanntlich hat nämlich derselbe gefunden, dafs die Elasticität eines Streifens Caoutchouc durch die Wärme um das doppelte vermehrt wird, und dafs sie mit der Erkältung abnimmt, ferner, dafs seine Ausdehnung und Zusammenziehung mit einer beständigen Wärmeanziehung und Ausstofsung verbunden sind. Es gehören diese Versuche

*) Trans. of the Soc. of Manchester II. ser. Tom. I.

ganz wesentlich zu den von mir angeführten; es scheint die Elasticität selbst nur in einem freiern und lebendigern Verkehr mit der Wärme zu bestehen, während bei den spröden Körpern die Spannung so groſs ist, daſs sie die einmal aufgenommene Wärme an sich zu halten vermögen, somit in einem dauernden Verhältniſs zu derselben sich befinden. Man wird, von hier ausgehend, einmal vielleicht am frühesten zu einer Theorie der Elasticität kommen.

Die verschiedene Art, welche ich bei Anstellung dieser Versuche beobachtete, machte es mir möglich, mehrere der von andern Physikern schon aufgestellten Gesetze noch weiter zu prüfen und auszuführen, als es die Construction ihres Apparates ihnen erlaubte.

Ausgehend von dem Princip, daſs auſser der reflectirenden Wirkung der Oberfläche, welche Leslie und Rumford als Unterscheidungs-Princip angeben, auch noch ganz vorzüglich der Grad der Leichtigkeit wirkt, mit dem die Wärme beständig aufgenommen, und wieder nach allen Seiten abgegeben wird, die Wärme-Masse, welche sich somit auf der Oberfläche eines Körpers vorfindet, in geradem Verhältnisse der Geschwindigkeit steht, mit der er seine erhaltene Wärme immer allseitig wieder ausstrahlt, habe ich schon gezeigt, daſs minder gute Strahler ihre Wirkung noch in vollem Maſse ausüben, auch dann, wenn sie *unter* einer Fläche sich befinden, welche Wärme durchlassend ist, und daſs hier ihre Kraft, mit welcher sie die Erwärmung hindern, sich nicht nach der Politur und dem sonstigen Reflexions-Vermögen ihrer Oberfläche, sondern nach ihrer Cohäsion und Dicke, kurz nach dem Widerstande rich-

ten, welchen sie der Aufnahme und dem Durchgange der Wärme, so wie der damit in Verhältnifs stehenden Erkältung des Körpers und der dadurch bedingten Aufnahme eines neuen Wärme-Quantums entgegensetzen, was so auffallend ist, dafs gleiche Platten des unendlich minder reflectirenden Siegellacks und Schwefels, wenn sie nur etwas dicker sind, mehr als selbst Metall wirken, und eine gleich dicke oder selbst dickere Schicht sehr glänzender Eisenfeile unter einer Schichte Kienrufs doch weit leichter die Wärme hindurchläfst, als eine eben so grofse, aber berufste Zink- oder Kupferplatte unter denselben Bedingungen.

Es ist aber darum nicht auch eben so mit der hintern Fläche. Leslie, welcher fand, dafs eine Glasscheibe gleich die auffallende Wärme reflectirte, sie mochte auf der hintern Seite verzinnt seyn oder nicht, schlofs daraus, dafs die hintere Fläche ganz gleichgültig für Reflexion sey. Anders ist es aber mit ihrem Einflufs auf die Temperatur der vordern Fläche, und hier finden sich folgende Verhältnisse. Ist der Körper sehr cohärent oder sehr dick, so ist der Zustand der hintern Fläche für die Erwärmung der vordern völlig gleichgültig; man mag eine Glasscheibe hinten verzinnen oder nicht, der auf sie gestreute Kampher verdunstet immer gleich schnell, wenn man sie der strahlenden Wärme aussetzt. Nimmt man dagegen einen dünnern oder lockerern Körper, so ist dann der Zustand der hintern Fläche von dem gröfsten Einflufs, und zwar mit einem je bessern Reflector sie bedeckt wird, um so schneller geschieht dann die Verdünstung des auf der vordern Fläche liegenden Kamphers, wie man sich leicht

durch folgende Versuche überzeugen kann. Verzinnt man nämlich eine sehr dicke Scheibe dichter Pappe auf der hintern Fläche, so ist der Unterschied gegen eine andere, deren hintere Fläche ohne Stanniolbekleidung ist, ungewiſs und zweideutig, nimmt man aber eine dünnere, oder reiſst man die dickere in der Mitte durch, so ist die Einwirkung der Stanniolbekleidung sehr auffallend, und in noch so oft wiederholten Versuchen war die Verdünstung auf der hinten verzinnten Pappe auffallend schneller. Dasselbe Resultat gaben die Kapseln mit Kienruſs gefüllt: hatten sie eine etwas beträchtliche Tiefe, so war die Natur des Körpers, der die hintere Fläche bildete, gleichgültig, nahm man sie aber sehr seicht, z. B. von der Tiefe von 1 — 2 Linien, und beobachtete man, wie in allen diesen Versuchen, daſs auch die hintere Seite frei stand, indem man die Kapsel nur mit ihrem hintern Rand auf eine der Quere nach befestigte dünne Glasröhre, oder einen andern in allen Punkten seiner Länge gleich hohen Körper aufstellte, so war nun auch hier die schnellere Verdünstung ohne Ausnahme auf derjenigen Kapsel, deren Boden, statt bei der andern damit verglichenen durch Pappe, durch ein glänzendes Metallstück gebildet wurde, auffallend schneller. Je leichter der die Kapsel ausfüllende Körper u. s. w. die Wärme hindurchlieſs, um so auffallendere Resultate erhielt man und umgekehrt. Man wandte zu denselben Versuchen auch zwei gleiche Quadrate von Blech an, wovon das eine auf beiden, das andere nur auf der oberen Seite beruſst war, und man erhielt nun auch hier, unter denselben Verhältnissen dieselben Resultate. Die Verdünstung geschah nämlich auch hier

immer am schnellsten auf denjenigen, dessen hintere Seite glänzend war. Offenbar liegt der Grund der Verschiedenheit dieser Resultate darin, dafs man einen solchen hinten mit einer reflectirenden Oberfläche armirten Körper, zum Beispiel in letzterem Fall das Blech, gleich einer Seite der von Leslie und Rumford angewandten Metallkapseln ansehen mufs. Diejenige Seite, auf welche die Wärme fiel, war hier gleich derjenigen, welche bei den Versuchen dieser Physiker mit dem heifsen Wasser in Verbindung stand, die hintere bei meinen Versuchen gleich äufserer bei den ihrigen, so dafs von der hintern unmittelbar Luft um sich habenden Fläche und ihrer Reflexion genau dasselbe zu erwarten war, was von der äufsern der Leslie'schen Messingkapseln. Hier zeigt sich nämlich der Unterschied, ob man einen Wärme reflectirenden Körper zwischen einem andern anwendet, so dafs er auf seiner vordern und hintern Fläche gleichförmig von ihm umgeben ist, oder so, dafs er Wand bildet, und nur Luft nach aufsen hat; im erstern Falle wirkt er Erwärmung hindernd, weil er nicht als Reflector, sondern nur als schwächerer Strahler wirkt, im andern Falle tritt er dagegen wirklich als Reflector auf, indem seine äufsere von Luft umgebene Fläche die ihm von innen zukommende Wärme nicht durchdringen läfst, hier trübt er und ändert diejenigen Resultate ab, welche die blose Durchstrahlung giebt, er hemmt nämlich diese, und erzeugt in so fern vielmehr geringe Verdünstung, dagegen läfst er einen Theil der aufgenommenen Wärme nicht durch, welche dann, zu der schon aufgenommenen sich addirend, leicht zu einer so starken Summe anwachsen kann, dafs sie die höhere

Temperatur übertrifft, welche sonst der nach allen Seiten seine Wärme mit Leichtigkeit aufnehmende und abgebende Körper haben sollte. Nur da hat daher auch dieses Verhältnifs Einflufs, wo zwischen den beiden in Vergleichung genommenen Körpern der Unterschied der Strahlung nicht so grofs ist, dafs die Wärme durchstrahlende Eigenschaft des einen weit mehr wirkt, als die Reflexion der hintern Fläche des andern; denn so auf beiden Seiten berufste Pappe mit nur oben berufstem, auf der hintern Seite glänzendem und sehr vollständig reflectirendem Blech verglichen, ist die Verdünstung auf der Pappe immer ohne allen Vergleich schneller. Aus dem Angegebenen ist auch leicht erklärbar, warum auf beiden Seiten von Kienrufs bedecktes Siegellack selbst noch mehr die Verdünstung hindert, als eben so behandeltes Metall, dagegen diese Eigenschaft das Siegellack und andere blos Durchstrahlung hindernde, und nicht zugleich sehr reflectirende Körper verlieren, wenn man sie zum Boden der mit Kienrufs gefüllten Kapsel macht, und sie damit nach aufsen unmittelbar mit Luft in Berührung setzt, wie ich mich durch mehrere Versuche überzeugte. Eben so ist es in den früher auseinander gesetzten Versuchen gleichgültig, ob man das in Kienrufs vergrabene Metall vorher berufst, oder ihm seine glänzende Oberfläche läfst, dagegen, wenn das Metall die hintere Seite bilden soll, es ganz verschiedene Wirkung giebt, je nachdem es auf die eine oder die andere Art behandelt wird. Es liegt ferner darin der Grund, warum ich in vielen darüber angestellten Versuchen beständig fand, dafs, wenn das Metall, den Boden einer 2—3 Linien tiefen Kapsel bildend, nun wieder mit Pappe

derselben Art, aus welcher die Kapsel gebildet ist, überzogen wurde, somit also nicht mehr den Boden bildete, sondern vielmehr auf ihm lag, es nun wieder als Verdünstung hindernd auftrat.

Die *Gröſse* der Fläche hat ebenfalls Einfluſs auf die Verdünstung, und es ist dieses ein neuer Beweis, daſs bei weitem der gröſste Theil der sogenannten Durchstrahlung auf eigenthümlicher Erhitzung beruht. Eine gröſsere Kapsel, mit Kienruſs gefüllt, macht einen auf ihr liegenden Strahler schneller verdunsten, als eine kleinere; eben so eine gröſsere Blechscheibe im Verhältniſs zu einer kleinern. Nur muſs man die genaueste Aufmerksamkeit darauf richten, daſs beider Winkel, unter dem sie die auffallende Wärme aufnehmen, genau gleich sey. Ja sogar das glänzende Metall, wenn man auch annehmen will, daſs es die auffallende Wärme sehr vollkommen reflectire, erhitzt sich dann durch andere seiner Stellen, die man für Aufnahme strahlender Wärme empfänglicher gemacht hat; denn, wenn man zwei gleich groſse Quadrate von Eisenblech der strahlenden Wärme aussetzt, das eine aber glänzend nimmt, dagegen das andere bis auf eine kleine Stelle beruſst, welcher man mit Sorgfalt ihren Glanz dadurch erhält, daſs man bei der Beruſsung des Bleches über einem Kerzenlicht dieselbe mit einer kleinen Glasscheibe bedeckt: so findet man, daſs auf dieser kleinen Stelle der Kampher immer schneller verdunstet, als auf dem andern Blech, das man ganz glänzend gelassen hat, was offenbar beweist, daſs hier die strahlend auffallende Wärme in geleitete überging, und somit die strahlenden Körper sich dabei selbst erhitzen.

Das Resultat ist hier dasselbe, man mag die hintere Seite berufsen oder nicht.

Die *Masse* der Körper, und somit die *Tiefe* der Kapseln wenn man sie in Pulverform anwendet, hat, wie aus dem bisherigen sich vermuthen läfst, auf die Verdünstung der aufliegenden Körper beträchtlichen Einflufs. Je tiefer die Kapseln und damit je gröfser der Höhen-Durchmesser der in denselben dem Versuche ausgesetzten Körper ist; eben so, je dicker die Scheiben sind, welche man anwendet, um so schwächer ist die Verdünstung, denn um so langsamer erkältet sich dann der Körper beständig, da die strahlende Wärme nun noch allein nach der obern Seite mit gleicher Leichtigkeit entgehen kann; dagegen nach der hintern die Schwierigkeit, die Masse zu durchdringen, mit der Dicke wächst, und somit eine solche tiefere Kapsel, langsamer erkaltend, auch wieder weniger neue Wärme aufnimmt, somit auch weniger ihre Oberfläche trifft. Das Ganze kommt auch hier wieder auf die Lockerheit zurück, für welche ich blos noch den Versuch anführe, dafs, wenn man Pulver verschiedener Natur, statt mit ihnen unmittelbar die Kapseln zu füllen, durch Baumwolle, zwischen welche man sie streut, doch so, dafs sie dieselben ganz bedecken, locker macht, die Verdünstung auf ihnen immer weit schneller ist, als auf den für sich, ohne Baumwolle angewandten, während doch Oberfläche und alle andere Bedingungen gleich sind. Offenbar wirkt hier die Baumwolle blos dadurch, dafs sie die einzelnen Theile des Pulvers auseinanderhält, es minder compact macht, und somit diese Verminderung der Dichtigkeit wie eine Verminderung der Dicke (Masse) wirkt.

Um nun meine Versuche und darauf gegründete Ansicht zu derjenigen der Hrn. Leslie und Rumford noch genauer zu bestimmen, und dadurch diese, allerdings etwas verwickelten, Verhältnisse noch klarer auseinander zu setzen, so ist die Differenz folgende: 1) Leslie u. Rumford behaupten, die Ueberzüge ihrer mit heifsem Wasser gefüllten Kapseln wirken durch Aufhebung der reflectirenden Eigenschaft des Metalls, und dieses sey der Grund, warum sie, Oberfläche bildend und vermöge ihrer geringern Cohäsion weniger Widerstand der durchstrahlenden Wärme entgegensetzend, das in den Kapseln enthaltene Fluidum schneller erkälten. Ich nehme an, dafs diese Ueberzüge *nicht* dadurch wirken können, weil sie auch, nicht blos Oberfläche bildend, sondern selbst mit andern Substanzen bedeckt, kurz in Verhältnissen, wo keine Reflexion mehr Statt hat, genau noch eben so wirken; ich erkläre vielmehr die Wirkung dieser überziehenden Substanzen auf dieselbe Art, wie man sich die Leitung denkt, nämlich durch eigene Erhitzung; sie rauben dem Metall beständig die Wärme, welche ihm das heifse Wasser mittheilt, weil sie aber diese Wärme selbst nicht in sich zu halten vermögen, sondern auf der andern Seite ununterbrochen wieder abgeben, so erkälten sie dadurch nicht minder. 2) Leslie und Rumford, immer von Gesetzen dem Licht entlehnt ausgehend, erkennen in Beziehung auf strahlende Wärme nur reflectirende oder sie durchlassende Körper, das Vorherrschen der einen oder andern Eigenschaft giebt ihnen dann die Unterschiede, mit welchen Ueberzüge erkälten oder erwärmen; ich nehme an, dafs diese Durchlassung von Wärme selbst sehr verschiedene

Gradationen habe, ohne darum schon in Reflexion überzugehen, welche man dann zum Theil, wo der Durchgang auffallend langsam war, mit Unrecht einer wirklichen Reflexion zuschrieb, ein Unterschied, der für die Erwärmung der Oberfläche von der gröfsten Wichtigkeit ist. 3) Jene Physiker haben ihre Versuche nur bei strahlender Wärme von einer höhern Temperatur, als der von ihr getroffene Körper war, angestellt, in Beziehung auf welche ihnen die Körper sich dann passiv verhalten; ich behaupte, es sey dieses eine allgemeine Eigenschaft aller Körper, sie habe nicht nur bei strahlender Wärme, sondern bei jeder Temperatur Statt, sie geschehe daher durch eigene Thätigkeit der Körper, und es entstehe dadurch, bei immer gleicher Temperatur der Masse, doch eine eigenthümliche Temperatur der Oberfläche, indem diese Körper, so wie sie Wärme aufnehmen, sie sogleich wieder nach allen Seiten ausstrahlen, wodurch jeder Körper selbst wieder zu einem Wärmecentrum wird, dessen Oberfläche immer die doppelte Wärme der Masse selbst, nämlich die aufgenommene und abgegebene *zugleich* hat, während in der Masse sie blos *alternative* Statt haben, eine an die Stelle der andern tritt.

Aus diesen Versuchen und der durch sie begründeten Ansicht erklären sich nun mehrere, bisher räthselhaft gebliebene Erscheinungen.

Ich zähle zuvörderst hieher die Beobachtung von Marum *), nach welcher mit Baumwolle, die mit einem Gummiharz bepudert ist, umgebener Phosphor

*) Description de quelques appareils chimiques.

bei nicht zu sehr verdünnter Luft in Entzündung geräth; man wollte dieses einem Gegensatz zwischen Phosphor und Gummiharz zuschreiben, indem man diese beiden Körper, wie zwei galvanisch verbundene Platten, aufeinander wirken und so die eine durch die andere in ihrer Oxydabilität steigern liefs, allein Marum hat gezeigt, dafs das Gummiharz, allein den Phosphor umgebend, diese Wirkung nicht hervorbringt, aber wohl Baumwolle ohne jenes. Es erklärt sich daher diese Erscheinung wohl am natürlichsten, wenn man sie der Wärme beilegt, welche die Baumwolle, als ein sehr guter Strahler beständig aus der Umgebung aufnimmt, und dem an ihrer äufsern oder innern Oberfläche befindlichen Phosphor mittheilt, wodurch derselbe in eine die umgebende übersteigende Temperatur geräth *).

*) Ich bemerke hier eine andere Erscheinung, welche ich noch nicht hinreichend untersucht habe, um zu wissen, ob sie auch hieher gerechnet werden mufs. Belegt man sehr feines Kolophoniumpulver an einigen Stellen mit Kampher, so findet man, wenn man es einer hinreichend starken strahlenden Wärme aussetzt, dasselbe, und zwar nur genau an denjenigen Stellen, welche der Kampher bedeckte, geschmolzen. Um die Erscheinung möglichst deutlich zu erhalten, braucht man nur letzterem an einzelnen genau begränzten Stellen etwas mehr wie gewöhnlich anzuhäufen. Andere Gummiharze, wie Myrrhen, Ammoniak und Sandarak geben dieselben Erscheinungen, doch weit schwächer, andere Körper, so viele ich auch bisher versucht habe, geben sie nicht, eben so wenig statt Kampher andere gute Strahler, wie Kienrufs u. s. w., so dafs man nicht annehmen kann, der Kampher habe hier etwa selbst wieder als Strahler für das gepülverte Kolophonium gewirkt, und so, höhere Temperatur um sich erzeugend, es geschmelzt.

Es zeigt sich eben so hieraus der Grund, warum Eis und Schnee sich auf Kohlenlagern nicht halten, sondern immer früher als an andern Orten wegschmelzen. Man hat dieses anfänglich dem Sonnenlichte zuschreiben wollen, das, durch die Kohle als einen schwarzen Körper absorbirt, dieselbe erhitzt. Nachdem man aber beobachtete, dafs dieses Phänomen sich eben so gut auf in den Winkeln der Häuser, oder andern von der Sonne nie beschienenen Stellen, befindlichen Kohlenschichten stattfinde, so hat man sich genöthigt gesehen, diese Erklärung aufzugeben, und man hat nun zu andern eben so wenig genügenden seine Zuflucht genommen. Nimmt man, wie aus den angegebenen Versuchen hervorgeht, eine wärmere Temperatur um die Strahler an, so ist diese Erscheinung sehr leicht erklärbar.

Man wird aber von der Richtigkeit dieser Ansicht um so mehr überzeugt, wenn man beobachtet, dafs nicht blos um schwarze Körper diese Erscheinung Statt hat. Sie zeigt sich nämlich eben so um Baumstämme und Pflanzen überhaupt, deren Stämme, von Schnee umgeben, bald denselben um sich schmelzen machen, wodurch eine Höhlung entsteht, deren Wände sich überall in gleicher Entfernung von dem Stamm, der ihre Achse einnimmt, halten. Man wollte dieses von einer eigenthümlichen Wärme der Pflanzen ableiten, allein es hat eben so gut um Pfähle, Bretter, Sägespäne u. s. w. Statt, so dafs es mir wirklich unbegreiflich ist, wie dieses einzige, jedem Landmann bekannte, Factum nicht schon längst auf die Idee leitete, dafs um die Körper eine verschiedene Temperatur stattfinden müsse.

Es gehören hieher dann weiter die Versuche von *Nau* *), welcher gegen *Heuter* gezeigt hat, daſs ein Stückchen Leinenzeug, Kork- oder Tannenholz eben so gut gefrornes Wasser oder Oel, auf welches sie gelegt werden, unter sich aufthauen machen, während das Thermometer sich beständig auf dem Gefrierpunkt, oder selbst — 1 bis — 2° R. hält, als eine unreife Feige, ein Blatt von Geranium und andere von lebenden Pflanzen genommene Theile; und daſs man hiebei ohne Ausnahme findet (wenn man nur die Vorsicht gebraucht, durch mehrere Stunden dauerndes Aussetzen in dieselbe Temperatur, die Körper vorher genau die Temperatur des Fluidums, auf welche man sie dann vermittelst einer Pincette bringt, annehmen zu lassen) daſs die Quantität des aufgethauten Fluidums sich genau nach der Menge der Berührungspunkte des aufgelegten Körpers mit dem Fluidum richtet. Erst bei — 5 bis — 6° R. werden diese Körper wirkungslos. Legt man den Körpern, welche Wärme strahlen, nur diese Eigenschaft bei, wo wirklich strahlende Wärme existirt, so sind diese Erscheinungen, die doch so offenbar in einem besonderen Verhältniſs derselben zur Wärme ihren Grund haben, und vorzüglich unter ihnen wieder diejenigen unerklärbar, wo selbst die, von Schnee umgebenen, Theile, z. B. ein im Wasser eingefrorner Strohhalm, von Schnee völlig bedeckte Heide, Saatfelder u. s. w. immer auf dieselbe Art wirken, und die Aufthauung um sich befördern, dagegen sie als nothwendige Folgen der Annahme hervorgehen, daſs die Körper bei jeder Temperatur, auch ohne alle

*) Annalen der Wetterauer Gesellschaft I. Bd.

strahlende Wärme, wenn man dieselbe blos bei Temperatur-Unterschieden vornimmt, eine höhere Temperatur um sich zu haben vermögen.

Man ersicht hieraus ferner den Grund der Verschiedenheit, welche solche Körper unter der Form von Umhüllungen wärmerer Körper geben. Senebier *) und noch mehr Rumford **) fanden nämlich, daſs gerade diejenigen Körper, welche die beſsten Strahler sind, wenn man sie als Umhüllungen eines wärmern Körpers anwendet, statt, wie es nach dem von Rumford selbst gefundenen Gesetz geschehen sollte, schneller zu erkälten, vielmehr nur um so länger warm halten, wenn man denselben eine hinreichende Dicke giebt. Es trifft dieses so genau zu, daſs selbst alle Bedingungen, welche sie zu bessern Strahlern machen, wie Feinheit und Lockerheit des Gewebes, sie hier vielmehr zu bessern Wärmehaltern machen. Man darf die Auflösung dieses Widerspruchs weder, wie Rumford früher glaubte, in der Adhäsion von Lufttheilchen an diese Substanzen und in dem schlechten Wärmeleitungsvermögen der Luft, noch wie er, seine Meinung ändernd, später annahm, darin suchen, daſs die glatt aufliegenden Haare der äuſsern Seite z. B. eines Ueberzuges mit Pelz durch ihre reflectirende Eigenschaft wirken, indem auf jeden Fall Metall doch unendlich besser reflectirt, somit auch weit wärmer halten müſste, eben so der lockere Zustand der umhüllenden Körper dann vielmehr nachtheilig wäre, da die Lockerheit der Reflexion gerade entgegen ist, und das von den auſsen

*) Mem. de Turin 1805.

**) Experiments upon heat. Phil. Trans. Tom. 82.

glatt anliegenden Haaren eines Pelzes genommene Beispiel ohnehin nur auf sehr wenige andere Substanzen noch paſst. Es hängt hier offenbar alles von der Dicke der Substanzen ab. Schon Senebier fand, da damals die Lehre von der strahlenden Wärme noch nicht bekannt war, zu seiner groſsen Verwunderung, daſs eine doppelte Tafftbekleidung, statt, wie er erwartete, die Erkältung des umhüllten Körpers mehr zu retardiren, als eine einfache, sie dagegen nur um so mehr beschleunigte. Hier hatte nämlich, wie dieses andere analoge Versuche von Leslie und Rumford zeigen, der Körper die Dicke, bei welcher die Strahlung ihre gröſste Vollkommenheit hatte; wurde nun aber die Dicke noch weiter vermehrt, so wurde der Widerstand, welchen der Körper der strahlenden Wärme durch seine Cohäsion entgegensetzte, so weit vergröſsert, daſs er überhaupt ihrer Spannung mehr oder minder sich entgegensetzte, und so ihren Durchgang verhinderte, während auf der äuſsern Seite er immer wieder als Strahler noch wirkte, und so eine wärmere Schicht um sich erhielt.

Die strahlenden Körper haben beständig eine höhere Temperatur um sich, wie sie daher bei dem Uebergang des Eises in fluiden Zustand wirken, so auch bei dem des Wassers und vieler festen Körper in Dunstform. Ich lege darein den Grund der stärkern Entwicklung von Ammoniak durch Eisen- oder andere Metallfeile, um so mehr, da man aus frühern Versuchen schon weiſs,. daſs hier keine eigenthümliche Wirkung des Metalls dieses verursacht, sondern andere Körper, wie gepülvertes Glas u. s. w. genau dasselbe Resultat geben. Ich glaube ferner

hieher das frühere Kochen von Wasser über Eisenfeile, Glaspulver und in Wasser unauflöslichen Salzen, nach Gay-Lussac, zählen zu müssen, da dieser Prozefs offenbar denselben Gesetzen, wie jener unterliegt; und so lange nicht genauer bestimmt ist, wie viel bei der bekannten Beförderung der Entwicklung der dem Wasser beigemengten Luft durch feste Körper die Cohäsion vermöge, ist es immer erlaubt, darauf aufmerksam zu machen, dafs auch das Verhältnifs der festen Körper zu der Wärme hier Einflufs haben mögte.

Es ist so lange unmöglich, von einer Erscheinung eine klare Idee zu haben, als man nicht ihr Verhältnifs zu den ihr nahe stehenden Naturprozessen genauer untersucht hat. Es gehört hieher das Verhältnifs der Strahlung zu der Leitung, mit dessen Bestimmung sich noch kein Physiker beschäftigt zu haben scheint. Unstreitig ist der strahlende Zustand der der Wärme eigenthümliche; sie nimmt ihn so lange an, als der Widerstand der sie umgebenden Substanzen nicht daran hindert, er ist daher am vollkommensten im Vacuum, nach diesem in den verschiedenen Luftarten. Kommt nun die Wärme aber mit solchen Körpern in Berührung, welche wir als Strahler kennen, so wird sie angezogen und in den Körper aufgenommen, aber er hat nicht hinreichende Einwirkung auf sie, um ihre Spannung und den dadurch bedingten strahlenden Zustand ihr zu rauben, sie geht daher, gröfstentheils wenigstens, wieder strahlend aus ihm hervor, ohne dafs sich auch andere Theile als die unmittelbar von ihr getroffenen bedeutend zu erwärmen vermöchten, weil sie nicht von der geraden Linie abzubringen ist. Ist

dagegen die Cohäsion des Körpers und die damit in Verhältniſs stehende Einwirkung auf die Wärme beträchtlicher, so nimmt er derselben ihre Spannung gänzlich: nun erwärmen sich auch die von ihr nicht unmittelbar getroffenen Theile, sie ist gezwungen, der Richtung des Körpers zu folgen, sie wird *geleitet*. Leitung setzt daher eine gröſsere Gewalt voraus, die der Körper auf die Wärme ausübt; sie hat durch dieselbe ihre eigenthümliche Natur schon mehr verloren, und es begreift sich daraus, warum dieselbe Wärme doch sehr verschiedene Spannung hat; so nach Prevost geringere, wenn sie von heiſsem Wasser, als wenn sie von einem Kerzenlichte kommt, und nach la Roche um so gröſsere, je heiſser der Körper ist, von dem sie ausgeht, weil um so geringer dann der Einfluſs ist, den seine Cohäsion auf sie ausübt. Es erhellt eben so daraus, warum die Leiter auf die Seite der vorzüglich cohärenten und schweren Körper, die Strahler dagegen nach dem andern Ende der Reihe fallen, so wie auch, warum die Reflectoren derselben in jener Reihe gesucht werden müssen, weil derselbe Grund, welcher den Körpern eine stärkere Wirksamkeit auf sie giebt, auch ihrem Eindringen in sie hinderlich seyn und dadurch umgekehrt die Reflexion bedingen muſs. Was übrigens hier von Wärme unter strahlender Form gesagt wird, gilt auch von dem sogenannten Wärme-Gleichgewicht, weil ich dieses mit Prevost in ein beständiges gegenseitiges Bestrahlen der Körper und einen ununterbrochenen, durch die continuirliche Wärme-Absorption bedingten Wärmewechsel setze, der dann nur um so lebhafter ist, je besser die Körper strah-

len, was ich durch die angegebenen Versuche hinreichend erwiesen zu haben glaube.

Ein anderes Verhältnifs, das in Zukunft immer sehr genau wird beachtet werden müssen, da es für die Wärmetheorie von Wichtigkeit ist, ist der Unterschied von Activität und Passivität, welche die Körper in ihrem Verhältnifs zu der Wärme darbieten. Ein Körper, welcher wärmer als seine Umgebung ist, giebt, gleich einem leuchtenden, seine Strahlen beständig in gerader Linie ab, trifft er nun solche Körper, welche wie das Vacuum und die Gasarten ihm nur geringen Widerstand entgegensetzen, so durchdringen sie ihn auf dieselbe Art, wie die Lichtstrahlen nach der gewöhnlichen Vorstellung das Glas durchdringen, er verhält sich zu ihnen *passiv*. Ist der Körper dagegen fest, so ist, wie dieses Prevost's und auch mehrere von mir oben angegebene Versuche zeigen, das Quantum der ihn *durchdringenden* Strahlen nur sehr gering, oft ganz unbestimmbar, allein er nimmt jetzt die Strahlen mit eigener Kraft auf, während er sie zugleich, ähnlich den im Lichte liegenden Phosphoren, womit ich ihn oben verglich, auch in derselben Zeit immer wieder abgiebt, er wird dadurch selbst zu einer Wärmequelle, verhält sich *activ*.

Resultate.

I. Die sogenannte Durchstrahlung der Körper durch die Wärme besteht nur bei Gasarten, bei festen Körpern dagegen nur zu einem sehr geringen Theil, in wirklicher Durchstrahlung, sondern in einer beständigen selbstthätigen Auf-

nahme der Wärme durch die Körper, wodurch dann jeder selbst zu einem Wärme-Centrum wird.

II. Diese Wärme-Aufnahme hat daher auch nicht blos bei wirklicher Erwärmung eines Körpers, sondern eben so gut bei abnehmender Temperatur und bei Wärme-Gleichgewicht, somit bei jedem Thermometerstand überhaupt Statt.

III. Es richtet sich daher auch diese continuirliche Wärme-Absorption nicht blos nach der Oberfläche, sondern zugleich nach der Masse und Natur der Körper, und es scheint die Wärmestrahlende Eigenschaft in dem Verhaltnisse des Products aus der Lockerheit und Elasticität eines Körpers zu stehen, wenn wir hier von Reflexion der äufsern Fläche ganz absehen.

IV. Durch dieses Verhältnifs der Körper zu der Wärme, welches somit ein wesentliches und continuirliches, nicht blos unter besondern Bedingungen stattfindendes ist, entsteht eine höhere Temperatur auf der Oberfläche vieler Körper, ohne dafs darum auch ihre Masse selbst erhitzt wäre, oder auch nur ihre Temperatur änderte.

V. Strahlende Wärme verhält sich zu geleiteter, wie freie, ihrer Richtung folgende zu gezwungener, die durch die Körper ihr gegebene Richtung folgender.

Ueber die neue electrische Säule des Herrn *J. A. De Luc* und ihre Anwendung als ein meteorologisches Instrument,

vom

Dr. SCHÜBLER, in Stuttgard.

(nun Professor der Naturlehre am Fellenbergischen Institut zu Hofwyl in der Schweiz.)

Unter andern interessanten Untersuchungen von J. A. De Luc über die Voltaische Säule, welche wir durch das Journal Nicholsons mitgetheilt erhielten, beschreibt derselbe vorzüglich auch die Construction einer neuen trockenen Voltaischen Säule, welche Monate lang in Thätigkeit bleiben, je nach der gröfsern oder geringern Stärke der Electricität der Erde und Atmosphäre, auch verschiedene Grade der Electricität anzeigen soll und von welcher sich De Luc als einem neuen meteorologischen Instrumente zur Untersuchung der atmosphärischen Electricität sehr grofse Vortheile verspricht.

Ich beschäftigte mich gerade mit den Untersuchungen über die atmosphärische Electricität, als ich hievon Nachricht erhielt und beschlofs daher sogleich, die Veränderungen dieser neuen Säule genau mit den Veränderungen der atmosphärischen Electricität zu vergleichen.

Die Säule selbst besteht ganz einfach aus übereinander geschichteten Zinkscheiben und Goldpapieren. Die Goldpapiere sind nichts anders, als sehr feine auf Papier aufgetragene Kupferplättchen, und sie vertreten also die Stelle des Kupfers oder Silbers und des feuchten Zwischenleiters. Die Säule wird wie gewöhnlich aufgebaut; Zink und Goldpapiere wechseln immer mit einander ab, so dafs die vergoldete Fläche der letztern immer derselben Seite zugekehrt ist. Um gehörige Wirkung zu erhalten sind jedesmal einige 100 Plattenpaare nöthig.

Die vorzüglichsten Erscheinungen dieser Säule sind diese:

Sie zeigt keine Wasserzersetzung und keinen galvanischen Stofs, wie die gewöhnliche Voltaische Säule; hingegen zeigen sich an ihren beiden Polen deutliche Spuren von gewöhnlicher Electricität (sehr vergröfsert würden sich vielleicht alle Erscheinungen der Voltaischen Säule darbieten.) Wird die Säule vollkommen isolirt, so zeigt sich am Zinkpole (wie gewöhnlich) + E und am Kupferpole — E und zwar nach den Graden des Voltaischen Electrometers von gleicher Stärke z. B. + 5° E und — 5° E; in der Mitte der Säule ist der Indifferenzpunkt, das Electrometer steht auf Null. Wird einer der Pole

(der — Pol) mit dem Boden in leitende Verbindung gesetzt, so zeigt der entgegengesetzte Pol die doppelte Stärke der vorigen Electricität, das zuvor auf + 5° stehende Electrometer steigt nun bis auf + 10° E. Der andere mit dem Boden in Verbindung gesetzte Pol zeigt nun o E; von diesem Pol aus nimmt die Electricität immer mehr zu, je weiter man sich von ihm aus der Mitte der Säule nähert und zwar in dem angenommenen Fall immer positiv. In der Mitte der Säule ist die Electricität nun gerade halb so stark, als am obern Pol, also 5 Grade, wenn der obere Pol + 10° besitzt. Wird statt dem — Pol der + Pol mit dem Boden in leitende Verbindung gesetzt, so ist gerade alles umgekehrt, der + Pol zeigt o E, die Mitte der Säule — 5° und der — Pol selbst — 10° E. Schon an jeder Voltaischen Säule lassen sich übrigens mit Hülfe des Condensators und eines empfindlichen Electrometers diese Erscheinungen zeigen.

Die Stärke der Electricität dieser Säule ist nun verschiedenen Veränderungen unterworfen. Wird sie in den Wintermonaten errichtet, so bleibt sie Monate lang in Thätigkeit; gegen die Frühlingsmonate zu zeigt sie geringere Grade von Electricität; und um die Zeit, wo die Vegetation erwacht, und Felder und Bäume mit neuem Grün geschmückt sind, hört alle Thätigkeit in der Säule auf. De Luc glaubt aus ihren Veränderungen folgern zu dürfen, dafs die Stärke der Electricitat dieser Säule mit der Stärke der Electricität der umgebenden Luft und Erde in Verhältnifs stehe, und dafs ihre Thätigkeit in den Frühlingsmonaten aufhöre, indem vielleicht

die Electricität der Erde durch die erwachende Vegetation und das Wachsthum der Pflanzen eine Veränderung erleide. Außer dieser größern Periode zeigt diese Säule auch noch eine kleinere tägliche Periode. Morgens fand De Luc die Zeichen der Electricität dieser Säule gewöhnlich schwach; ihre Electricität nahm dann zu bis gegen 2 Uhr Nachmittags, von wo sie wieder bis Abends schwächer würde; die Veränderungen der Wärme, Feuchtigkeit und Druck der Luft schienen nach De Luc nicht diese Veränderungen der Electricität der Säule hervorzubringen; vielmehr glaubte er sie den täglichen Veränderungen der atmosphärischen Electricität zuschreiben zu dürfen, worüber er übrigens selbst keine näheren bestimmten Beobachtungen anstellte.

Im Januar 1812. errichtete ich diese neue electrische Säule und überzeugte mich sogleich, der Hauptsache nach, von ihren Erscheinungen, wie sie De Luc beschrieben hatte. Ich verband damit zu derselben Zeit tägliche Beobachtungen über die atmosphärische Electricität, (vermittelst des im 5ten Stück von Haberle's meteorologischen Hefte beschriebenen Voltaischen Apparats) zugleich mit den Veränderungen des Druckes der Luft, der Feuchtigkeit und Wärme der die Säule umgebenden Luft. Ich sezte den negativen Pol der Säule mit dem Boden in leitende Verbindung und verband mit dem positiven Pol ein graduirtes Voltaisches Electrometer, um die Stärke der Electricität jedesmal messen zu können, und beobachtete folgende Veränderungen.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer im Zimmer.	Hygrometer im Zimmer.	Barometer.
den 9ten Februar	9 M.	+ 3	+ 10	+ 15,5	66	27.4,64
	10 —	+ 6	+ 22	+ 16,0	65	
	11 —	+ 11	+ 18	+ 17,2	64	— 4,73
	12 —	+ 12	+ 14	+ 17,0	64	
	2 Ab.	+ 12	+ 11	+ 14,2	70	— 4,90
	4 —	+ 10	+ 13	+ 12,2	74	
	7 —	+ 5	+ 16	+ 11,0	75	— 5,24
	9 —	+ 6	+ 12	+ 10,0	74	
	11 —	+ 7	+ 7	+ 8,5	74	— 5,60

Die Atmosphäre war heiter mit mäſsigem Frost (— 2° R), die Luftelectricität erreichte einige Stunden nach Auf- und Untergang der Sonne ihr Maximum. Das Zimmer wurde geheitzt und die Electricität der electrischen Säule nahm mit Zunahme der Wärme des Zimmers zu, ohne mit dem täglichen Lauf der atmosphärischen Electricität parallellaufende Veränderungen zu zeigen.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer im Zimmer.	Hygrometer im Zimmer.	Barometer.
den 10ten Februar	6 M.	+ 1	+ 6	+ 7,0	80	27.5,42
	8 —	+ 1	+ 20	+ 6,8	80	
	10 —	+ 7	+ 40	+ 15,5	66	— 5,17
	11 —	+ 10	+ 35	+ 14,0	68	
	12 —	+ 12	+ 20	+ 12,2	72	— 4,80
	1 Ab.	+ 9	+ 17	+ 12,0	73	
	2 —	+ 7	+ 16	+ 11,1	75	— 4,53
	4 —	+ 8	+ 11	+ 10,0	75	
	9 —	+ 7	+ 13	+ 8,0	78	— 4,60
	11 —	+ 8	+ 7	+ 7,2	78	

Der Himmel war zwar heiter, die Luft aber neblich, gegen 10 Uhr bildete sich ein starker Nebel, wobei die Luftelectricität sehr zunahm, Abends trübte sich der Himmel. Die Electricität der electrischen Säule war anfangs schwach, und nahm erst zu, als das Zimmer geheitzt wurde, und Wärme in demselben zugenommen hatte. Die Luftelectricität war heute um 10 Uhr doppelt so stark, als gestern, wovon die electrische Säule nichts zeigte.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer im Zimmer.	Hygrometer im Zimmer.	Barometer.
den 12ten Februar	6 M.	0	+ 4	+ 8,0	74	
	8 —	+ 1	+ 13	10,1	69	27.4,80
	9 —	+ 2	+ 17	12,0	68	
	10 —	+ 2	+ 14	12,5	67	— 4,75
	11 —	+ 1	+ 13	12,8	70	
	1 Ab.	+ 1	+ 9	12,2	70	
	2 —	+ 1	+ 9	10,0	66	— 3,90
	3 —	+ 1	+ 8	10,0	68	
	5 —	0	+ 11	9,9	70	— 3,68
	6 —	+ 1	+ 17	13,5	65	
	7 —	+ 3	+ 16	13,5	60	— 3,56
	8 —	+ 3	+ 11	16,0	60	
	11 —	+ 2	+ 5	13,0	64	— 3,11

Die Atmosphäre war heiter und rein mit mäſsigem Frost (Morg. — 5,5 Mittags + 5,0° R.) die Luftelectricität stieg und fiel 2mal regulär. Das Zimmer wurde Vormittags etwas durch die Sonne erwärmt, und erst Ab. 6 Uhr wurde etwas geheitzt. Die Electricität der electrischen Säule war den Tag über nur sehr schwach und erst Abends mit Zunahme der Wärme, vermehrte sich etwas ihre Electricität, sie fiel und stieg 2mal wie die Wärme des Zimmers.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer im Zimmer.	Hygrometer im Zimmer.	Barometer.
den 15ten Februar	6 M.	+ 4	+ 5	+ 8,0	74	27.1,67
	8 —	+ 5	+ 20	+ 9,1	70	
	9 —	+ 6	+ 35	+ 14,1	65	— 1,66
	11 —	+ 10	+ 25	+ 15,0	64	
	2 Ab.	+ 8	+ 10	+ 11,0	68	— 1,65
	7 —	+ 10	+ 5	+ 10,0	71	
	11 —	+ 8	— 50	+ 9,2	72	— 1,93

Vormittags fiel + electrischer Regen bis 11 Uhr, Abends 11 U. stürmte es mit negativ electrischen Schlossen, das Zimmer wurde geheitzt und die electrische Säule zeigte ihr gewöhnliches Steigen, ohne dafs die so verschiedene atmosphäriche Electricität auf sie einen bemerkbaren Einflufs gehabt hätte.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer. im Zimmer.	Hygrometer. im Zimmer.	Barometer.
den 16ten Februar	7 M.	+ 5	+ 25	+ 7,5	78	27.0,15
	9 —	+ 5	— 28	+ 8,0	78	
	10 —	+ 5	+ 40	+ 10,0	73	— 0,21
	1 Ab.	+ 15	+ 5	+ 18,0	62	
	2 —	+ 15	+ 5	+ 16,5	65	— 0,30
	5 —	+ 8	— 150	+ 12,3	70	
	7 —	+ 9	+ 90	+ 12,2	70	
	9 —	+ 7	+ 10	+ 11,5	71	— 2,70
	11 —	+ 7	+ 5	+ 10,3	72	

Morgens bis 8 Uhr wässeriger Schnee, um 9 U. wieder Schnee, um 10 U. sehr grofsflockiger Schnee, Abends 5 U. ein vorüberziehender Regen, übrigens den Tag über gröfstentheils trüb; das Zimmer wurde geheitzt, die electrische Säule zeigte nichts von der so starken atmosphärischen Electricität, ihre

etwas stärkere Electricität rührte wahrscheinlich von der grössern Wärme des Zimmers her.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer im Zimmer.	Hygrometer im Zimmer.	Barometer.
den 21ten Februar	6 M.	+ 5	+ 5	+ 10,5	79	27.7,20
	8½ —	+ 3	+ 15	+ 10,5	79	
	9½ —	+ 4	+ 15	+ 10,8	78	— 6,80
	1 Ab.	+ 6	+ 10	+ 11,0	76	— 6,01
	7 —	+ 4	+ 20	+ 10,6	77	— 5,93
	10 —	+ 5	+ 7	+ 10,5	78	— 6,00

Die Atmosphäre war heiter und rein, Morgens stand der Thermometer auf — 1, Mittags auf + 10, es war ein angenehmer Frühlingstag, die Electricität der Atmosphäre stieg und fiel 2mal regulär, das Zimmer wurde nicht geheitzt und die electrische Säule zeigte nichts von den täglichen Perioden.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer im Zimmer.	Hygrometer im Zimmer.	Barometer.
den 23ten Februar	6 M.	+ 4	+ 5	+ 11,0	78	
	9 —	+ 5	— 65	+ 14,0	71	27.4,22
	2 Ab.	+ 8	+ 6	+ 15,1	68	— 4,02
	7 —	+ 5	+ 3	+ 13,0	70	
	10 —	+ 3	+ 3	+ 11,1	74	— 5,22

Die Witterung war gröfstentheils trüb und stürmisch, um 9 U. früh regnete es stark, die Thätigkeit der electrischen Säule stieg wie die Wärme des Zimmers, und zeigte nichts von der starken negativen Electricität der Atmosphäre.

Ich halte es für überflüssig, das Detail aller Beobachtungen, welche ich mit dieser Säule in Beziehung auf die atmosphärische Electricität angestellt

habe, hier anzuführen. Der Hauptsache nach erhielt ich immer dasselbe Resultat; ich konnte nie eine Uebereinstimmung der Veränderungen der Electricität dieser Säule mit den Veränderungen der atmosphärischen Electricität in der großen Natur selbst auffinden. Nur noch einige Beobachtungen aus meinem Tagebuch glaube ich hier ausheben zu dürfen, wobei ich bemerke, daſs die Säule anhaltend aufgebaut und mit dem Electrometer in Verbindung gesetzt blieb, um genau den Zeitpunkt bemerken zu können, wenn ihre Thätigkeit aufhören würde.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer im Zimmer.	Hygrometer im Zimmer.	Barometer.
den 5ten März	6 M.	+ 2	+ 5	+ 7,8	74	27.2,92
	9 —	+ 4	— 50	+ 10,0	70	
	2 Ab.	+ 6	+ 200	+ 14,2	68	— 2,89
	7 —	+ 4	+ 20	+ 12,0	69	
	10 —	+ 3	+ 16	+ 11,1	73	— 5,00

Die Witterung war anhaltend trüb, es fiel abwechselnd Regen, und Schnee, und um 2 Uhr Abends fielen stark electrische Schneegraupeln; die electrische Säule zeigte nichts ungewöhnliches.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer im Zimmer.	Hygrometer im Zimmer.	Barometer.
den 22ten März	6 M.	+ 1	— 6	+ 10,1	72	26.10,51
	8 —	+ 2	0	+ 11,0	69	
	2 Ab.	+ 3	— 5	+ 15,0	68	26.11,90
	4 —	+ 5	— 540	+ 14,1	67	
	5 —	+ 2	+ 110	+ 15,5	69	27.0,19
	7 —	+ 2	+ 8	+ 13,0	70	
	11 —	+ 2	+ 2	+ 11,0	71	27.2,82

An diesem Tage wurde Rom durch ein Erdbeben erschüttert; bei uns bedeckten finstere Wolken den Himmel, es fielen Regengüsse mit einer Stärke der Electricität wie sie sonst nur bei Gewittern statt hat, Abends 4 Uhr sprühete das Electrometer kleine Funken, die electrische Säule zeigte nichts hievon.

Tage.	Stunde.	Electrische Säule.	Atmosphärische Electricität.	Thermometer im Zimmer.	Hygrometer im Zimmer.	Barometer.
den 15ten April	6 M.	+ 2	+ 6	+ 7,5	70	27,5,57
	7½ —	+ 2	+ 17	+ 8,0	70	— 5,07
	2 Ab.	+ 5	+ 4	+ 9,2	69	— 2,26
	8 —	+ 5	+ 6	+ 9,4	68	— 2,16
	9 —	+ 2	+ 5	+ 9,8	68	— 2,21
	11 —	+ 2	+ 5	+ 9,0	70	— 2,01

Bei Magdeburg fiel an diesem Tage Abends ein Meteorstein, bei uns war die Witterung Morgeus heiter, Abends trübte sich der Himmel und man sah in der Ferne die ersten Blitze in diesem Jahr, das Thermometer stand Mittags auf + 13,3, nachdem es einige Tage zuvor den 11. April Morgens noch auf 6 Grade unter dem Gefrierpunkt gewesen war.

Während des ganzen Monates April war die Säule noch in Thätigkeit, sie wurde aber immer schwächer, das Electrometer wechselte meist zwischen 2, 3, 4 bis 5 Graden. Der April dieses Jahrs war ungewöhnlich rauh und kalt; die Vegetation blieb noch allgemein zurück. Mit dem Anfang des Maimonats erhielten wir auf einmal schöne warme Frühlingstage, die Electricität der Säule wurde täglich geringer und hörte nach und nach ganz auf, wie aus folgenden jedesmal Nachmittags um 2 Uhr angestellten Beobachtungen hervorgeht.

Tage.	*Electrische Säule.*	*Atmosphärische Electricität.*	*Temperatur* im Zimmer.	*Hygrometer* im Zimmer.	*Temperatur im Freien.*	*Barometer.*
1. Mai	+ 5	+ 5	+ 15,2	68	18,0	27.5,24
2.	+ 2½	+ 4	+ 16,1	64	19,5	— 3,58
3.	+ 1	+ 5	+ 17,2	59	19,0	— 0,54
4.	+ 2	+ 5	+ 16,5	59	18,2	— 1,40
5.	+ 1	+ 4½	+ 17,2	61	18,5	— 3,31
6.	+ 1	+ 4½	+ 16,8	60	17,5	— 5,47
7.	+ 2	+ 5	+ 16,7	59	17,5	— 5,05
8.	+ 1	+ 5	+ 16,6	58	19,1	— 4,77
9.	0	+ 4½	+ 18,5	57	21,0	— 4,61
10.	0	— 2	+ 16,0	64	15,0	— 6,41

Die ersten 9 Tage dieses Monats waren anhaltend heiter und warm, den 10ten fiel etwas Regen, schon am 2ten blüheten hie und da Bäume und gegen den 7ten, 8ten und 9ten stand die ganze Vegetation in der schönsten Blüthe. Die Thätigkeit der Säule hörte zu derselben Zeit auf, wie dasselbe auch De Luc bemerkt hatte, und vom 9ten an erhielt ich keine Zeichen mehr von Electricität, nachdem die Säule seit Ende Januars 98 Tage lang in Thätigkeit gewesen war. Den 16ten hatten wir das erste Gewitter, das atmosphärische Electrometer sprühete Funken, die electrische Säule blieb vor wie nach in ihrer Unthätigkeit.

Ich liefs sie nun noch einige Tage ruhen, und baute den 19ten Mai die Säule ab. Ich fand die Goldpapiere metallisch schön glänzend, nur hie und da liefsen sich einzelne dunkle Punkte als Spuren einer anfangenden Verkalkung bemerken, welches an den Zinkscheiben weniger der Fall war. Ich setzte nun die Goldpapiere der kühlen etwas feuchten Nachtluft aus und errichtete den folgenden Tag

aufs Neue die Säule. Die Feuchtigkeit *) schien sie aufs Neue belebt zu haben, sie entwickelte wieder Electricität, jedoch schon in 6 Tagen kehrte neue vorige Unthätigkeit zurück. Während dieser 6 Tagen hatten wir ein Gewitter, wobei ich durchaus während desselben auf die Electricitätsentwicklung dieser Säule keinen Einfluſs bemerken konnte, wie sich dieses auch schon aus den frühern Beobachtungen erwarten lieſs. Zu Anfang des Juni, nachdem die Säule schon 8 Tage lang keine Electricitätsentwicklung mehr gezeigt hatte, baute ich sie aufs Neue ab; und befeuchtete die einzelnen Goldpapiere ganz leicht mit einem Schwamm. Die so aufs Neue errichtete Säule entwickelte nun bedeutend mehr Electricität als früher, beinahe so viel als in den Wintermonaten: schon in wenigen Tagen wurde sie jedoch schwächer, und in 3 Wochen hörte wieder alle Electricitätsentwicklung auf. Während diesen 3 Wochen hatten wir mehrere zum Theil heftige Gewitter, welche oft in wenigen Minuten eine Menge Electricität der Erde zuführten; nie konnte ich aber eine ungewöhnliche Thätigkeit an der Säule bemerken.

So vieles die ersten Beobachtungen von De Luc von dieser neuen Säule zu versprechen schienen und so wichtig und wünschenswerth es wäre zur Erkennung des electrischen Ladungszustandes der Erde und der Atmosphäre durch diese Säule ein Instru-

---

*) Werden vollkommen über dem Feuer getrocknete Goldpapiere zur Errichtung der Säule genommen, so entwickelt die Säule keine Electricität, wie dieses schon De Luc bemerkt hatte, welches ich ebenfalls bestätiget fand.

ment zu erhalten, so glaube ich jedoch aus diesen Beobachtungen, denen ich noch viele im Detail beifügen könnte, schliefsen zu dürfen, dafs diese Säule wohl nicht als ein atmosphärisches Electrometer für meteorologische Zwecke angewandt werden könne, und dafs sie vielleicht noch eher mit einem Hygrometer als Electrometer zu vergleichen wäre.

Ich erkläre mir die gröfsern und kleinern periodischen Veränderungen der Electricitätsentwicklung dieser Säule auf folgende Art: Die Goldpapiere wirken als hygrometrische Substanzen, saugen bald mehr bald weniger Feuchtigkeit ein und vertreten, wenn gleich in schwachem Grade, die Stelle der feuchten Zwischenleiter der gewöhnlichen Voltaischen Säule. Sobald daher diese Papiere nach und nach austrocknen, so hört die Thätigkeit der Säule auf. Was die kleinern täglichen Perioden der Säule betrifft, welche nach den mit den meinigen übereinstimmenden Beobachtungen von De Luc darin bestehen, dafs die Electricitätsentwicklung der Säule Morgens schwach ist, dann Mittags bis gegen Nachmittags 2 Uhr zunimmt und dann aufs Neue bis Nachts abnimmt, so scheinen sich mir diese auf folgende Art zu erklären: meine im Winter angestellten Beobachtungen zeigten deutlich, dafs, so wie durch die Ofenwärme das Zimmer und damit die Säule selbst erwärmt wurde, die Electricitätsentwicklung der Säule auffallend zunahm; und so gegen Mittag und Nachmittag mit der Wärme des Zimmers gewöhnlich am stärksten wurde, da sie hingegen nur unmerklich oder wenig zunahm, wenn sich die Wärme des Zimmers nicht vermehrte. Dafs Wärme zu vielen chemischen Prozessen überhaupt

und bei Electricitätsentwicklungen vorzüglich günstig wirkt, ist längst bekannt, so dafs die Ursache dieser täglichen kleinen periodischen Zunahme der Electricität der Säule wahrscheinlich blos in dem täglichen Gang der Wärme begründet ist; je stärker die tägliche Wärme meines Zimmers stieg, desto stärker wurde die Electricitätsentwicklung der Säule, während diese ganz schwach blieb, wenn die Wärme nur unbedeutend stieg. Diese vorübergehende tägliche Erwärmung veranlafst aber nur eine vorübergehende stärkere tägliche Electricitätsentwicklung. Denn so bald diese Erwärmung öfter wiederkehrt und gleichförmiger wird, ohne Unterbrechung durch kalte Nächte (welches selbst in einem den Tag über geheizten Zimmer von grofsem Einflufs ist) so ist die nächste Folge dieser mehr anhaltenden gleichförmigen Wärme die Austrocknung der Goldpapiere, welches freilich bei der aufgebauten Säule immer nur langsam und nach und nach geschehen kann, die Thätigkeit der Säule vermindert sich immer mehr und zuletzt hört sie ganz auf.

Auffallend könnte es nun seyn, warum dieses Aufhören der Thätigkeit der Säule gerade zur Zeit der erwachenden Vegetation geschieht; das Auffallende fällt aber weg, wenn man bedenkt, dafs die Vegetation im Frühling gewöhnlich dann erwacht, und die schnellsten Fortschritte macht, wenn heitere warme Frühlingstage eintreten, womit zugleich die Trockenheit oft schnell zunimmt, wie dieses auch die Beobachtungen im Mai dieses Jahrs vorzüglich zeigten. Das Aufhören der Thätigkeit der Säule wird daher gewöhnlich mit dem Erwachen des Lebens der Pflanzenwelt auffallend zusammentreffen,

ohne dafs beide Erscheinungen in einer nähern Beziehung stünden, als dafs in der Wärme der gemeinschaftliche höhere Grund von beiden zu suchen ist.

Die Veränderungen der Feuchtigkeit und Wärme der umgebenden Luft, die sich nach und nach der Säule selbst mittheilen, scheinen somit die gröfsern und kleinern periodischen Erscheinungen dieser Säule zu veranlassen, wenn gleich Wärme, Feuchtigkeit und Trockenheit weit langsamer auf diese Säule ihren Einflufs äufsern müssen können, als auf unsere Thermometer und Hygrometer und defswegen auch eine nur unvollkommene und kaum zu bemerkende Correspondenz stattfinden kann. Der überzeugendste Beweis endlich, dafs diese Säule als ein electrisch meteorologisches Instrument nicht angewandt werden könne, dürfte wohl der seyn, dafs selbst die heftigsten Gewitter auf ihre Thätigkeit keinen Einflufs äufsern.

Ueber einige Verbindungen des Phosphors und Schwefels, und einige andere chemische Gegenstände

von

HUMPHRY DAVY.

(Trans. Philos. 1812. Part. II.)

(Uebersetzt aus der Biblioth. britannique März 1813. S. 232 mit Anmerkungen über Daltons Theorie der bestimmten chemischen Mischungs-Verhältnisse v. *Herausgeber.*)

1. *Einleitung.*

In dieser Abhandlung werde ich der Gesellschaft die Resultate einiger Versuche vorlegen über den Schwefel und den Phosphor; diese Versuche zeigen das Daseyn neuer Verbindungen und geben neue Beweise von der Wahrheit der jüngst von einigen Chemikern aufgestellten Ansicht, welche ich selbst in verschiedenen Abhandlungen der Trans. Philos. aussprach, nämlich dafs die Körper in bestimmten Proportionen

sich verbinden, und dafs ein Verhältnifs stattfindet unter den Quantitäten, in welchen dasselbe Element sich mit andern Elementen vereint.

Ich werde nicht eingehen ins Einzelne des Verfahrens, das ich bei meinen Versuchen befolgte, sondern mich begnügen, die Thatsachen hinzustellen. Die gewöhnlichen chemischen Arbeiten sind zu sehr bekannt, um neuer Erläuterungen zu bedürfen.

2. *Ueber einige Verbindungen des Phosphors.*

In einer der königlichen Gesellschaft 1810 vorgelesenen Abhandlung beschrieb ich die gegenseitige Wirkung des Phosphors und des oxydirt salzsauren Gases oder Halogens *). Ich bezeichnete zwei Verbindungen, welche als verschiedene und eigenthümliche Körper durch Vereinigung des Gases mit diesem brennbaren Stoff erscheinen. Der eine ist fest, weifs und scheint sich zu krystallisiren, er ist sehr flüchtig und fähig in Vereinigung mit Ammoniak einen feuerbeständigen unschmelzbaren Stoff zu bilden. Der andere ist flüssig, wasserhell, von einer specifischen Schwere, die ich seitdem zu 1,45 bestimmte; durch seine Wirkung auf das Wasser der Atmosphäre bewirkt er einen dicken Rauch, und, der Luft ausgesetzt, verschwindet er nach und nach ohne einen Rückstand zu lassen.

Die Zusammensetzung des weifsen Sublimats ist leicht synthetisch zu bestimmen, wie ich dieses früher in den Trans. Philos. beschrieben habe. Bei Anwendung eines Uebermaases von Halogen, durch

*) Vergl. d. J. Bd. 3. S. 83 und S. 98. d. H.

salzsauren Kalk getrocknet, Anstellung des Versuches in luftleeren Gefäſsen, Hinzulassung einer Halogenauflösung um der Menge des verbrauchten Gases gewiſs zu werden, bestimmte ich, daſs 5 Gr. Phosphor, sich mit ohngefähr 20 Gr. Halogen vereinigen, um das Sublimat zu bilden.

Wenn der Phosphor im groſsen Uebermaas bei dem Versuche seiner Verbrennung in Halogen angewandt wird, so bildet sich ein wenig von der Flüssigkeit zugleich mit dem Sublimat; aber um diese Flüssigkeit in groſser Menge zu erhalten, muſs man Phosphor in Dämpfen über gepulverten Quecksilbersublimat streichen lassen. Man kann sich bei diesem Versuche einer gekrümmten Glasröhre bedienen, und die Flüssigkeit verdichtet sich in einem kalten der Röhre angekitteten Gefäſse.

Ich konnte ihre Zusammensetzung nicht synthetisch bestimmen, aber indem ich sie nach und nach ins Wasser goſs, das Wasser nach jedem Zusatze der Flüssigkeit wieder abkühlen lassend, und die Auflösung durch salpetersaures Silber fallete: so bestimmte ich die Menge des in dieser Flüssigkeit enthaltenen Halogens und Phosphors. Es geben 13,6 Gran, in der Art behandelt, 45 Gr. Hornsilber und es ist einleuchtend nach dieser Analyse, verglichen mit den Angaben der synthetischen Versuche über das Sublimat, daſs bei gleicher Menge Phosphor das Sublimat doppelt so viel Halogen enthält, als jene Flüssigkeit *).

*) Nach der genauen Analyse von *Berzelius* (s. d. J. Bd. 7. S. 211) enthalten 100 Gr. Hornsilber 19,035 Salzsäure und

Wenn Phosphor in dieser Flüssigkeit erwärmt wird, so löset ein Theil sich darin auf; wenn man sie dann der Luft aussetzet, so bildet sich ein Phosphorhäutchen, das sich gewöhnlich entzündet, sobald man die Flüssigkeit auf Papier gieſst. Gay-Lussac und Thenard erhielten einen Stoff von der Art, indem sie Phosphor und Kalomel mit einander destillirten; man kann ihn erhalten bei dem Versuche mit Phosphor und ätzendem Sublimat, wenn man genug Hitze anwendet um den Phosphor zu sublimiren, oder wenn der ätzende Sublimat nicht im Uebermaase gegenwärtig ist. Ich habe keinen Versuch angestellt, um zu entdecken, wie viel jene Flüssigkeit Phosphor auflösen kann.

Wenn man das weiſse Sublimat mit Wasser behandelt, so löset es sich unter starker Hitze darin auf. Die verdunstete Auflösung giebt eine dicke Flüssigkeit, welche eine Auflösung reiner Phosphorsäure ist, ein Hydrat der Phosphorsäure.

Behandelt man auf gleiche Art jene Flüssigkeit mit Wasser, so giebt sie auch eine dicke syrupartige Auflösung, krystallisirt langsam beim Erkalten, und bildet durchsichtige Parallelepipeden.

Diese Substanz hat eigenthümliche Eigenschaften: wenn man sie stark an der Luft erhitzt, fängt sie Feuer und brennt glänzend, stöſst zu gleicher Zeit Luftblasen aus, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit entzünden. Man kann diese Substanz hydro-

---

es ist demnach leicht die Rechnung anzustellen, welche indeſs so wenig stimmt, daſs in obigen Angaben wohl irgend ein Schreib- oder Druckfehler zu vermuthen ist.

d. H.

salzsauren Kal[illegible] hydrophosphoreux) nen-
in luftleeren [illegible] reiner phosphoriger Säure
auflösung [illegible] erhellt aus der Wirkung des
wifs zu [illegible] dieselbe. Wenn man sie näm-
sich mit [illegible] mit Ammoniak erhitzt, so ent-
das Subli[illegible], und es bildet sich phosphorig-
W[illegible]. Dasselbe kann man zeigen durch
dem [illegible] Zersetzung in verschlossenen Gefä-
wand[illegible]phorsäure sich bildet und ein eigen-
sigk[illegible] Gas, bestehend aus Phosphor und Hy-
Flü[illegible]
Ph[illegible] Theile an Gewicht von krystallisirter Säure
[illegible] ohngefähr 8,5 feste Phosphorsäure, folglich
[illegible] der Rest an Gewicht die elastischen Producte,
[illegible] in Anschlag gebracht für eine kleine Menge
[illegible]setzter Substanz.

Dieses eigenthümliche Gas entflammt nicht von selbst, aber gemischt mit Luft verpufft es bei einer Temperatur unter 212° F.

Ich fand, dafs seine specifische Schwere zu der von Luft sich wie 87 zu 100 verhält; aber bei diesem Versuche wog ich nur eine ganz kleine Menge. Wasser verschluckt ohngefähr $\frac{1}{8}$ seines Umfanges von diesem Gas; sein Geruch ist unangenehm, aber nicht so stinkend, wie der des Phosphorwasserstoffgases.

Bei Verpuffung desselben mit Sauerstoff fand ich, dafs drei Raumtheile davon mehr als fünf von Oxygen verschluckten, und dafs ein wenig Phosphor niedergeschlagen wurde.

Wenn Kalimetall mit demselben erhitzt wurde, so dehnte sich der Umfang des Gases schnell bis zum Doppelten aus, und dann fand keine Wirkung wei-

r Statt. Das Kalimetall wurde zum Theil verwandelt in einen Stoff, der alle Eigenschaften des Phosphorkalimetalls hatte, und das überbleibende Gas verschluckte verpuffend dieselbe Quantität Sauerstoffgas, wie reines Wasserstoffgas. Sublimirte man Schwefel in diesem Gas über Quecksilber, so wurde der Umfang gleichfalls verdoppelt; eine Verbindung von Phosphor und Schwefel war gebildet und nun hatte die elastische Flüssigkeit alle Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases.

Es scheint nach diesen Versuchen, dafs jenes eigenthümliche Gas besteht dem Gewichte nach aus 4,5 Hydrogen und 22,5 Phosphor *). Bekannt mit dessen Zusammensetzung kann man leicht die Bestandtheile der hydrophosphorigen Säure bestimmen, wie auch die nöthige Menge Oxygen, um eine gegebene Menge phosphoriger Säure in Phosphorsäure zu verwandeln; denn für jeden Raumtheil des entwickelten Gases mufs ein Raumtheil Oxygen in der Phosphorsäure gebunden werden.

Rechnet man auf 174 Gr. 30 Theile Oxygen, die zu 150 Theilen Phosphorsäure gebunden wurden, und

*) Setzt man nämlich das Gewicht von 100 K. Z. atmosphärischer Luft 31 Gr. engl. Troygewicht, so ist das Gewicht von 100 K. Z. dieses neuen Phosphorgases $\frac{87,31}{100} = 26,97$ Das Gewicht aber von 100 K. Z. Hydrogen wird nachher von Davy = 2,27 gesetzt. Nun befindet sich, gemäfs den vorigen Versuchen, das Hydrogen in diesem neuen Gas in einem um das Doppelte verdichteten Zustande, dafs also in 100 K. Z. desselben 2,27 × 2 = 4,54 Gran Hydrogen und sonach 26,97 — 4,54 = 22,43 Phosphor enthalten sind.

d. H.

20 Theile Phosphor in Verbindung mit 4 Theilen Wasserstoffgas *) entwickelt; und folgt man der Idee, die Verhältnisse, in welchen die Körper sich verbinden, durch Zahlen darzustellen, wobei Hydrogen als Einheit betrachtet und Wasser aus zwei Antheilen Hydrogen, 2, und einem Antheil Oxygen, 15, zusammengesetzt ist, so wird der Phosphor durch 20 dargestellt **).

---

*) Nach einem vorhin erwähnten Versuche gaben nämlich 10 Gewichtstheile der hydrophosphorigen Säure 8,5 Phosphorsäure; 174 werden also 147,90 oder in runder Zahl, wenn man bei jenem Versuche (wie vorhin schon Davy erinnert) etwas für unzersetzte Substanz in Rechnung bringt, 150 Th. Phosphorsäure geben. Der Ueberrest nämlich 174—150 = 24, war also das neue Gas, dessen Zusammensetzung aus Phosphor und Hydrogen im Verhältnisse 22,5 : 4,5 = 5 : 1 wir so eben kennen gelernt haben, welchem Verhältnisse gemäfs also in 24 Gewichtstheilen desselben 4 Hydrogen und 20 Phosphor enthalten sind. Aber 4 Gewichttheile Hydrogen setzen $4 \cdot 7\frac{1}{2} = 30$ Gewichtstheile Oxygen voraus, mit dem sie zu Wasser verbunden waren, welche sich bei der Zersetzung mit der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure vereinten. *d. H.*

**) Diese Zahlen beziehen sich auf *Dalton*'s atomistische Ansicht der Chemie, über welche *Davy* in einer früheren Abhandlung (s. d. J. Bd. III. S. 225 Note) folgendes urtheilte: „Man mufs den Scharfsinn bewundern, mit dem Dalton seine Atome geordnet, verbunden, gewogen, gemessen und geformt hat; aber es läfst sich, so viel ich einsehe, von Speculationen über die letzten Theilchen der Materie nie eine wahre Theorie ihrer bestimmten Verhältnisse hoffen. Eine mehr sichere Basis findet man in der wechselseitigen Zersetzung der Neutralsalze, wie *Richter* und *Guyton de Morveau* sie beobachteten u. s. w." — Diesen letzten

Läſst man die Verbindungen von Halogen und Phosphor auf eine kleine Menge Wasser wirken, so wird Salzsäure mit heftigem Aufbrausen entwickelt,

Weg hat bekanntlich *Berzelius* betreten und der Leser findet in den vortrefflichen Abhandlungen des zu früh verewigten *Vogels*, welche den gröſsten Theil der beiden ersten Hefte dieses Journalbandes ausmachen, alle die wichtigen auf diesem Wege gewonnenen Entdeckungen dargelegt. — Was *Dalton*'s Theorie anlangt, so scheint es mir daſs dieselbe, vom Gewichte der Körperatome sprechend, gewöhnlich nichts anderes, als gewisse Verhältniſstheile meint und daher auch auf diesem Wege, nur mit andern Bezeichnungen der Sache, zum Ziele kommt. Ich will eine hieher gehörige Stelle aus *Thomson*'s Chemie (nach *Wolf*'s Uebers. Bd. V. S. 573) anführen, welche zugleich die Art der Atomenrechnung für einige der Sache vielleicht noch unkundige Leser hinreichend erläutert: „Da die Phosphorsäure, sagt *Thomson*, mit Sorgfalt untersucht worden ist: so werden wir dadurch, indem wir *Dalton*'s Hypothese anwenden, in den Stand gesetzt, das comparative Gewicht eines Atoms Phosphor zu bestimmen und hieraus die Zusammensetzung der übrigen Verbindungen abzuleiten. Die Phosphorsäure bestehet, dem Gewichte nach, aus 115 Theilen Sauerstoff und 100 Theilen Phosphor. Nimmt man mit *Dalton* an, daſs sie durch Verbindung *eines* Atoms Phosphor mit *zwei* Atomen Sauerstoff gebildet werde, so haben wir *einen* Atom Phosphor zu *zwei* Atomen Sauerstoff wie 100 : 115 und zu *einem* Atom Sauerstoff wie 100 : 57,5. Wenn demnach das Gewicht eines Atoms Sauerstoff 6 ist, so muſs das eines Atoms Phosphor 10,4 seyn". — Diese Bestimmung weicht sehr ab von der, welche *Davy* annimmt. Jedoch es ist zu erinnern:

a) Die Zahl 6 gründet sich auf die ältere Analyse des Wassers 85,662 Oxygen: 14,338 Hydrogen = 6 : 1. Folglich würde, vorausgesetzt (wie von Thomson S. 446 es geschieht) daſs sich *ein* Atom Oxygen jedesmal mit *einem* Atom

das Wasser wird zersetzt, und es ist einleuchtend, daſs für jeden Raumtheil des in Verbindung mit Halogen entwickelten Hydrogengases die Hälfte seines Umfanges Oxygen sich mit Phosphor verbinden

---

Hydrogen verbinde, das Gewicht des Oxygenatoms 6 seyn, wenn das Gewicht des Hydrogenatoms zur Einheit angenommen wird. — Jedoch wir wissen aus Bd. 7. S. 183 dieses Journals, daſs nach feineren Analysen das Wasser aus Oxygen und Hydrogen, im Gewichtsverhältnisse 88,25 : 11,75 = 7,5 : 1 besteht. Ferner erinnert

b) Davy ausdrücklich, daſs er das Wasser als eine Hydrogenverbindung des 2ten Grades, d. h. als aus *zwei* Verhältniſstheilen (Atomen Daltons) von Hydrogen und *einem* von Oxygen zusammengesetzt betrachte (entsprechend der bekannten Wasserbildung aus 2 Raumtheilen Hydrogen und einem von Oxygen). — Ein Körper, in welchem Oxygen und Hydrogen Atom für Atom verbunden sind, wird also doppelt so viel Oxygen enthalten, als Wasser bei derselben Menge Hydrogen und daher im Verhältnisse 2. 7,5 : 1 = 15 : 1 zusammengesetzt seyn. Folglich ist das relative Gewicht eines Atoms Oxygen 15 zu setzen.

c) Legen wir nun Davys nachher vorkommende Analyse der Phosphorsäure zu Grund, der gemäſs sie nicht im Verhältnisse 115 Oxygen: 100 Phosphor, sondern in dem 30,6 Oxygen: 20 Phosphor = 153 : 100 zusammengesetzt ist: so wird die phosphorige Säure, in welcher Dalton ein Atom Phosphor mit einem Atom Oxygen verbunden annimmt, während in der Phosphorsäure sich immer zwei Atome Oxygen mit einem Atom Phosphor verbinden sollen, im Verhältnisse $\frac{153}{2}$ (d. i. 76,5) Oxygen: 100 Phosphor zusammengesetzt seyn. Die dem Gewicht eines Phosphoratoms entsprechende Zahl wird sonach durch das Verhältniſs 76,5 : 100 = 15 : 19,6 gefunden und kann also = 20 gesetzt werden. *d. H.*

mufs; und die Erzeugnisse der gegenseitigen Zersezung des Wassers und der Phosphorverbindungen des Halogens sind lediglich Phosphorsäure vom Sublimat, phosphorige Säure von der Flüssigkeit und salzsaures Gas. Sonach, bei gleicher Menge des Phosphorgehaltes mufs offenbar die Phosphorsäure zweimal so viel Oxygen enthalten, als die phosphorige Säure *), was zusammenstimmt mit den Angaben der Zerlegung der hydrophosphorigen Säure. Denn vorausgesetzt, dafs Wasser aus 2 Antheilen Hydrogen und 1 Antheil Oxygen besteht, und dafs die Zahl, womit es dargestellt wird, 17 sey: so müssen 174 Theile hydrophosphoriger Säure bestehen aus zwei Verhältnifstheilen, nämlich aus 34 Theilen Wasser und 4 Portionen phosphoriger Säure, die 80 Theile Phosphor und 60 Theile Oxygen enthalten; und 3 Portionen Phosphorsäure müssen gebildet werden, die 3 Portionen Phosphor enthalten, 60, und 6 Portionen Oxygen, 90, zusammen 150 **).

---

*) Vorausgesetzt nämlich, dafs jenes flüssiges Phosphorhaloid halb so viel Halogen enthält, als das feste Phosphorhaloid (das Sublimat) wovon vorhin S. 496 die Rede war.
d. H.

**) In der Art habe ich ausgedrückt folgende Stelle der französischen Uebersetzung dieser Abhandlung: „Car en supposant, que l'eau est composée de deux proportions d'hydrogène et d'une d'oxigéne et que le nombre qui la represente soit 17, alors 174 parties d'acide hydrophosphoreux doivent consister de deux proportions; 34 parties d'eau, et quatre proportions d'acide phosphoreux contenant 80 de phosphore et 60 d'oxigéne; et trois proportions d'acide phosphorique doivent être formées, contenant trois proportions de phosphor, 60, et six proportions d'oxigéne, 90, faisant 150." —

Es ist kaum möglich, vollkommenere Beweise zu ersinnen von den Gesetzen der bestimmten Zusammensetzungen, als welche durch die gegenseitige Wirkung des Wassers und der Phosphorverbindungen

---

Mir scheint es, daſs hier der Ausdruck *Proportion* in einem ganz unmathematischen Sinne gemiſsbraucht werde. Die hydrophosphorige Säure (aus phosphoriger Säure und Wasser bestehend) enthält in 174 Gewichtstheilen nach der vorigen Analyse 30 Theile Oxygen und 4 Theile Hydrogen, oder 34 Theile Wasser, also 174 — 34 = 140 Gewichtstheile phosphoriger Säure. Wird nun die phosphorige Säure als durch Verbindung jedesmal eines Phosphoratoms mit einem Oxygenatom entstanden angesehen, so müssen 140 Theile derselben (gemäſs dem vorhin gefundenen Verhältnisse der Schwere des Phosphoratoms und Oxygenatoms = 20 : 15) zusammengesetzt seyn aus

Phosphor 80 = 4 . 20 }
Oxygen 60 = 4 . 15 } 140.

Will man also die Verbindung von 20 Phosphor mit 15 Oxygen eine Proportion (einen Verhältniſstheil) nennen, so kommen natürlich in 140 Theilen phosphoriger Säure 4 solche Proportionen (besser Portionen der Verbindung) vor.

Bei der Zersetzung der hydrophosphorigen Säure vereinigen sich, durch Zerlegung der 34 Gewichtstheile Wasser, 30 Theile Oxygen mit den in der phosphorigen Säure schon vorhandenen 60 Theilen zu 150 Theilen Phosphorsäure, wie wir vorhin sahen, und diese enthält also 90 Theile Oxygen und 150 — 90 = 60 Theile Phosphor. Vergleichungsweise ist daher der Phosphor hier mit doppelt so viel Oxygen verbunden, als in der phosphorigen Säure, indem 80 : 60 = 1 : $\frac{3}{4}$ aber 60 : 90 = 1 : 1 $\frac{1}{2}$ = 1 : $\frac{6}{4}$ ist. — Da nun 60 = 3 . 20 und 90 = 6 . 15, so mag man, mit Beziehung auf jene Verhältniſszahlen, allerdings sagen, daſs in der Phosphorsäure 3 Verhältniſstheile Phosphor mit 6 Verhältniſstheilen Oxygen vereint seyen.

gegeben werden. Es werden keine Stoffe gebildet, ausgenommen diese neuen Zusammensetzungen, weder Oxygen, Hydrogen, Halogen, noch Phosphor entweichen, und folglich, da das Verhältnifs, in welchem 2 dieser Substanzen sich unter einander vereinigen, bekannt ist, so können die Verhältnisse, in welchen die andern sich verbinden, durch Rechnung entdeckt werden.

Ich habe Phosphor in Phosphorsäure verwandelt, denselben in einem Uebermaas von Oxygengas über Quecksilber innerhalb einer gekrümmten Röhre verbrennend, und erhitzte stark das entstandene Product. Bei dieser Verfahrungsart fand ich, dafs für 1 Gr. verbrauchten Phosphor 4 ½ Kubikz. Oxygen verschluckt wurden, was die Phosphorsäure als bestehend aus 20 Phosphor und 30,6 Oxygen bestimmt *),

---

Der unterrichtete Leser wird diese weitläuftigen Anmerkungen verzeihen, die mir nöthig schienen, da *Dalton's* Theorie bei den gegenwärtigen Zeitverhältnissen in Deutschland noch wenig bekannt werden konnte.

d. H.

*) Die Abweichung von der älteren, vorhin S. 501 aus Thomson angeführten, Analyse der Phosphorsäure, so wie auch von der Analyse, welche Bd. 7. S. 198. und 219 von Berzelius angenommen wird, der gemäfs (nahe kommend der Bestimmung *Rose's*) 100 Th. Phosphorsäure aus 45,58 Phosphor und 54,42 Sauerstoff bestehen, ist sehr bedeutend, indem sonach 100 Th. Phosphorsäure aus 39,53 Phosphor und 60,47 Oxygen bestehen, oder 100 Theile Phosphor sich mit 153 Theilen Oxygen verbinden werden. — Nun stimmen aber die Analysen des phosphorsauren Baryts und Bleioxyduls (Bd. 7. S. 219) nicht mehr zur chemischen Proportionslehre, indem:

eine Angabe die sehr gut mit den Resultaten der Versuche über den Sublimat und die hydrophosphorige Säure zusammenstimmt.

Woferne das Product der Verbrennung des Phosphors nicht stark in Oxygen erhitzt wird, ist die Menge des verschluckten Oxygens geringer, so daſs es wahrscheinlich ist, daſs phosphorige Säure so gut als Phosphorsäure gebildet werde.

Die phosphorige Säure wird gewöhnlich von den Chemikern beschrieben, als ein flüssiger Körper durch langsame Verbrennung des Phosphors in der Luft gebildet; aber die Flüssigkeit, welche man durch dieses Mittel erhält, ist wie ich fand *eine* Auflösung der Vermischung von phosphoriger und Phosphorsäure. Der Dunst, welcher sich von Phosphor in der Luft erhebt, bei der gewöhnlichen Temperatur, ist eine Verbindung der phosphorigen Säure und des Wasserdunstes in der Atmosphäre, und erscheint nicht in einer künstlich getrockneten Luft. In diesem Falle bedekt sich der Phosphor mit einem dünnen Häutchen, das reine phosphorige Säure ist, und höret bald auf zu leuchten.

Phosphorsaurer Baryt	Phosphorsäure	27,8	-	16,81	Sauerst.
	Baryt - -	72,2	-	7,56	
Phosphorsaures Bleioxydul	Phosphorsäure	20,809	-	12,58	Sauerst.
	Bleioxydul -	79,191	-	5,66	

Man sieht, daſs 16,81 kein Multiplum nach einer ganzen Zahl von 7,56 und eben so wenig 12,58 von 5,66 ist. Indeſs wird wohl diese Schwierigkeit sich heben, wenn der vermuthete Oxygengehalt des Phosphors einmal erwiesen ist.

d. H.

Eine feste Säure, flüchtig bei einem mäſsigen Wärmegrad, kann erhalten werden, bei Verbrennung des Phosphors in sehr dünner Luft, und scheint phosphorige Säure ohne Wasser zu seyn; aber zu gleicher Zeit bildet sich immer Phosphorsäure und gelbes Phosphoroxyd.

Das eigenthümliche Gas, wovon wir sprachen, ist sehr verschieden vom Phosphorwasserstoffgas, welches durch Wirkung der Erden oder Alkalien in Verbindung mit Phosphor auf Wasser gebildet wird. Denn dieses letztere Gas entzündet sich von selbst, seine specifische Schwere ist selten die Hälfte von dem des andern, und es giebt nicht mehr als 1,5 seines Volumens an Hydrogen, wenn man es durch Kalimetall zerlegt. Es weicht zuweilen in seinen Eigenschaften ab, und besteht wahrscheinlich aus verschiedenen Mischungen von Hydrogen mit einem eigenthümlichen Gas, welches aus 2 Theilen Hydrogen und 20 Phosphor gebildet ist; oder es muſs wohl verschiedene Verhältnisse von Hydrogen zu einem Theil Phosphor enthalten.

Ich schlage den Namen hydrophosphoriges Gas für diese neue Luftart vor, und nach der Nomenclatur, die ich in meiner letzten Backerschen Vorlesung vorgelegt habe, *) nenne ich die Flüssigkeit, die 20 Phosphor und 67 Halogen enthält, phosphorane und das Sublimat, phosphorana **).

*) vergl. d. J. Bd. III. S. 245. d. H.

**) Wir werden dafür in unserer Nomenclatur, die Bd. III. S. 249 f. hinreichend gerechtfertiget ist, im Allgemeinen *Phosphorhaloid* sprechen und die Flüssigkeit vom Sublimat entweder durch Beisatz dieser Worte, oder durch *Phosphor-*

5. *Ueber einige Verbindungen des Schwefels.*

Ich zeigte in einer Abhandlung, die 1810. in den Trans. Philos. erschien, daſs Schwefel-Wasserstoff durch Auflösung des Schwefels in Hydrogen gebildet wird; und ich habe angenommen, daſs schwefelige Säure eben so gebildet sey durch eine Auflösung des Schwefels in Oxygen. Es findet immer ein wenig Verminderung des Volumens Statt bei Verbrennung des Schwefels in Oxygen; aber dieser Umstand kann herrühren von ein wenig schwach mit Schwefel verbundenem Hydrogen, und von der Entstehung eines kleinen Theiles Schwefelsäure durch gegenseitige Wirkung des Hydrogens, Oxygens und des Schwefels.

Dieſs vorausgesetzt ist es nur nöthig den Unterschied zwischen dem specifischen Gewichte der schwefeligen Säure und des Oxygengases und zwischen dem des geschwefelten und reinen Hydrogens zu kennen, um die Zusammensetzung dieser Gasarten zu bestimmen.

In den Trans. Philos. von 1810. S. 254 habe ich die Gewichte des Hydrogens und der schwefeligen Säure nicht genügend bestimmt; seit dem fand ich, daſs die Maase eines Kubikz., die angewandt worden waren, um die gewogenen Gasarten zu messen, nicht fehlerfrei waren. Bei neueren Versuchen, auf die man sich verlassen kann, weil die Gewichte der Gas-

---

haloid des ersten Grades (Phosphorhaloid 1) und *Phosphorhaloid des zweiten Grades* (Phosphorhaloid 2) unterscheiden, wodurch zugleich angedeutet ist, daſs im Sublimate doppelt so viel Halogen, als im flüssigen Phosphorhaloid enthalten ist. *d. H.*

arten lediglich verglichen wurden mit denen von gleichen Raumtheilen atmosphärischer Luft, habe ich gefunden, daſs, 100 Kubikz. schwefeligsauren Gases 68 Gr. wogen, bei mittlerer Temperatur und Luftdruck und 100 Kubikz. Schwefelwasserstoff 36,5, Gr., welches letzte Resultat mit dem von Gay-Lussac und Thenard und dem von meinem Bruder J. Davy erhaltenen zusammenstimmt.

Wenn 34, das Gewicht von 100 Kubikz. Oxygengas abgezogen werden, von 68, so wird folgen, daſs die schwefelige Säure aus gleichen Gewichttheilen Schwefel und Oxygen bestehe, was mit der Angabe von Berzelius *) übereinstimmt; und wenn 2,27, das Gewicht von 100 Kubikz. Hydrogengas abgezogen werden von 36,5, so wird der Rest 34,23, die Menge des im geschwefelten Hydrogengas enthaltenen Schwefels bezeichnen. Die Zahl, welche den Schwefel darstellt, kann auf 30 festgesetzt werden, und die schwefelige Säure wird zusammengesetzt seyn aus einem Antheil Schwefel, 30, und zwei Antheilen Oxygen, 30; — und Schwefelwasserstoffgas aus einem Antheil Schwefel, und zweien von Hydrogen **).

---

*) Vergl. Bd. 7. S. 196. d. J. *d. H.*

**) Das Schwefelwasserstoffgas ist zusammengesetzt dem Gewichte nach aus 2,27 Hydrogen und 34,23 Schwefel, wie eben gefunden wurde. Wofern dieſs eine Hydrogenverbindung des 2ten Grades ist, so wird die von ersten Grad (wo, nach *Daltons* Hypothese, sich nur *ein* Atom Hydrogen mit *einem* Atom Schwefel verbindet) aus halb so viel, nämlich 1,135 Hydrogen und 34,23 Schwefel bestehen. Wird also, nach Dalton, das Gewicht des Hydrogenatoms = 1 gesetzt: so verhält sich 1,135 : 34,23 = 1 : 30,29 . . und das Schwe-

Nach den Versuchen von Gay-Lussac scheint es, dafs die Schwefelsäure durch Hitze zersetzt, ein Vo-

---

felatom hat demnach das Gewicht 30. — Ganz anders findet man dasselbe in *Thomsons* Chemie, welche wir, als ein in den Händen der meisten Leser befindliches Buch, schon vorhin bei der Berechnung über das Gewicht des Phosphoratoms verglichen haben, Band 5. S. 574 (nach *Wolfs* Uebers.) bestimmt: „Mit dem Schwefel, sagt Thomson, verbindet sich der Sauerstoff in drei verschiedenen Verhältnissen zu Schwefeloxyd, schwefeliger Säure und Schwefelsäure. Die letztere von diesen Zusammensetzungen ist mit Sorgfalt untersucht worden. Diese Analyse wird uns in den Stand setzen, vermittelst der Hypothese von *Dalton*, das relative Gewicht eines Atoms Schwefel zu bestimmen. Diese Säure bestehet aus 136,5 Theilen Sauerstoff und 100 Theilen Schwefel, dem Gewichte nach. Nimmt man mit Dalton an, dafs sie durch Verbindung eines Atoms Schwefel mit drei Atomen Sauerstoff gebildet werde: so verhalten sich drei Atome Sauerstoff zu einem Atom Schwefel wie 136,5 : 100 und ein Atom Sauerstoff zu einem Atom Schwefel wie 45,5 : 100 oder wie 6 : 13. Das Gewicht eines Atoms Schwefel würde demnach 13 seyn. Vergleicht man dieses mit meiner Analyse der schwefeligen Säure und nimmt man an, dafs sie aus zwei Atomen Sauerstoff und einem Atom Schwefel bestehe: so findet man fast dasselbe Gewicht." — Wir können diese grofse Differenz durch Anbringung mehrerer Correctionen aufheben. Denn

1) besteht die Schwefelsäure nach der Analyse von Berzelius (Bd. 7. S. 196 d. J.) aus 150 Theilen Sauerstoff, die mit 100 Theilen Schwefel verbunden sind; folglich würde statt den Zahlen Thomsons 45,5 : 100 vielmehr 50 : 100 zu setzen seyn. Ferner

2) setzen wir aus früher S. 502 angegebenen Gründen das relative Gewicht eines Atoms Sauerstoff, mit Davy, nicht 6 sondern 15 und erhalten also sogleich das Ver-

lumen Oxygen giebt und zwei der schwefeligen Säure; und sonach ist es zu vermuthen, daſs sie aus einem Verhältniſstheil von Schwefel und dreien von Sauerstoff zusammengesetzt ist *).

Ich habe mehrmals versucht, sowohl durch Hitze, als durch Electricität die schwefelige Säure mit Oxygen zu verbinden, um Schwefelsäure ohne Wasser zu bilden, aber es ist mir nicht gelungen; es scheint, daſs sich ein Theil Schwefel nicht mit drei Theil Oxygen verbinden kann, ausser vermittelst des Wassers **). Dalton nahm an, daſs es eine feste Schwe-

---

hältniſs 50 : 100 = 15 : 30, so daſs also dem Schwefel die Zahl 30 zukommt. —

Das Gewichtsverhältniſs von Oxygen zu Schwefel = 15 : 30 oder 50 : 100 gehört, wie aus S. 196 dieses Journalbandes bekannt ist, dem *Schwefeloxyd* an. In dem Schwefeloxydul, wo 25 Gewichtstheile Oxygen mit 100 Schwefel vereint sind, hätten sich also nach Daltons Theorie zwei Atome Schwefel mit einem Atom Oxygen zu verbinden. Man sieht daraus, daſs Dalton nicht die niedrigste Oxydationsstufe als Einheit, d. h. als Verbindung eines Oxygenatoms mit einem Atom der Base annehmen kann, sondern eben so gut von Schwefelungsstufen des Oxygens, als von Oxydationsstufen des Schwefels reden muſs. Das Aehnliche gilt natürlich auch bei Metalloxydationen, wo eben so gut zwei Metallatome mit einem Oxygenatom, als zwei Oxygenatome mit einem Metallatome im Sinne Daltons verbunden gedacht werden können. *d. H.*

*) d. h. im Verhältnisse 30 Schwefel und 3. 15 = 45 Oxygen, was allerdings gegründet ist; denn 30 : 45 = 1 : 1 $\frac{1}{2}$ = 100 : 150 gemäſs den Versuchen von Berzelius Bd. 7. S. 196 d. J. *d. H.*

**) Da der Einfluſs des Wassers bei der Krystallbildung so

felsäure gebe, gebildet durch Wirkung der schwefeligen Säure auf Salpetergas. Aber ich fand, daſs wenn man schwefelige Säure wohl getrocknet mit Salpetergas zusammenmischt keine Wirkung stattfindet; kommt Wasserdunst dazu, so entsteht ein festes krystallisirtes Hydrat, welches ins Wasser geworfen, Salpetergas von sich giebt, und eine Auflösung von Schwefelsäure bildet.

Ich habe in den Trans. Philos. von Verbindungen des Schwefels und des Halogen sgesprochen: ich konnte keine Verbindung dieser zwei Körper bilden, welche nicht Schwefel absetzte durch Wirkung des Wassers. Wenn der Schwefel mit Halogen gesättiget ist, wie in Thomsons Schwefelflüssigkeit, so scheint er nach meinen Versuchen 67 Theile Halogen, und 30 Theile Schwefel zu enthalten.

4. *Einige allgemeine Bemerkungen.*

Es verdient Aufmerksamkeit, daſs Phosphorsäure und Schwefelsäure eine gleiche Menge Oxygen im Verhältnisse zu derselben Quantität brennbaren Stoffes enthalten, während doch das Oxygen mit diesen Körpern in sehr verschiedenen Verwandtschaftsgraden verbunden ist. Die phosphorige Säure hat ein Bestreben sich mit Oxygen zu vereinen, und ent-

---

mächtig ist: so war die Erscheinung, daſs die Gegenwart desselben zur Entstehung gewisser Verbindungsstufen als nothwendige Bedingung sich zeige, gemäſs der Theorie, welche die Gesetze dieser Verbindungsstufen auf Krystallisationsgesetze zurückeführt (vergl. Bd. 5. S. 65) allerdings zu erwarten. Aber schwer läſst sich an Daltons Theorie dieses Phänomen anreihen. *d. H.*

ziehet dieses selbst dem Wasser; die schwefelige Säure kann sich nicht mit ihm verbinden ausser bei Anwesenheit des Wassers.

Die Verhältnisse, welche zwischen Wasser und der chemischen Zusammensetzung verschiedener Körper stattfinden, haben schon die Aufmerksamkeit mehrerer Chemiker beschäftiget *), und verdienen mit Sorgfalt studiert zu werden; ich finde, daſs mehrere durch Niederschlagung wässeriger Auflösungen erhaltene Stoffe Wasserverbindungen sind.

So enthalten die Zirkon, Talk- und Kieselerde, niedergeschlagen und bei 212° getrocknet, noch beträchtliche Antheile von Wasser. Mehrere Stoffe, die man als metallische Oxyde betrachtete und aus den Auflösungen erhält, enthalten auch Wasser, das auf ihre Farben und auf ihre Eigenschaften einen bedeutenden Einfluſs hat.

---

*) Wir erinnern hiebei auch an *Ruhlands* Abhandlung über Oxydation Bd. 1. S. 59 welche zu beweisen sucht, daſs jeder sich oxydirende Körper Wasser aufnimmt und es fixirt als Krystallwasser im weiteren Sinne. Uebrigens kann nicht jede Wasseraustreibung aus Körpern durch Hitze geradezu beweisen, daſs die Körper mit Wasser verbunden waren. Wir wissen aus der Belegung sich oxydirender Metalle mit reagirenden Papieren, daſs Oxydation und Hydrogenation gepaart seyn können, (oder vielleicht immer sind); daher kann Hydroid und Oxyd ein und desselben Körpers gemengt seyn, und dieses Gemenge als Hydrat in der Glühhitze erscheinen, während hiebei erst Wasser aus Oxygen und Hydrogen gebildet wurde. Ich habe auf diesen Gesichtspunkt schon Bd. 4. S. 398 aufmerksam gemacht.

d. H.

Ich will ein Beispiel geben. Der Körper, den man weifses Braunsteinoxyd genannt hat, ist eine Zusammensetzung aus Wasser und dem Protoxyde des Braunsteins; stark erhitzt verliert es sein Wasser, und wird ein Oxyd von dunkelolivengrüner Farbe.

Man hat öfters vermuthet, dafs die Zusammenziehung der reinen Erden durch die Hitze von Entweichung des mit ihnen verbundenen Wassers herrühre. Die folgende Thatsache bestätiget diese Vermuthung, und zeigt ein merkwürdiges Phänomen.

Zirkonerde, aus ihrer Auflösung in Salzsäure durch ein Alkali niedergeschlagen, und getrocknet bei einer Temperatur über 500° erscheinet als ein weifser Staub, welcher das Glas nicht ritzt. Wird sie bis 700 oder 800° erwärmt, so entweichet das Wasser plötzlich, und ohngeachtet der Menge Wasserdampfes, der sich bildet, wird sie in diesem Augenblicke roth glühend. Nun ist sie rauh anzufühlen, und von grauer Farbe, ihre Theile haben Zusammenhang untereinander und sie ist hart genug, um das Glas zu ritzen *).

*) Wir wollen diese Erscheinung mit noch mehreren anderen in Zusammenhang betrachten. Für's Erste gehört hieher die neue Methode, welche so eben *Leithner* im vorigen Hefte dieses Journals S. 309. angab, Platina zum Verarbeiten geschicht zu machen. Die Theilchen des Platinapulvers treten bei bedeutender Hitze zusammen und bilden eine zusammenhängende und, zum deutlichen Beweise dafs keine Schmelzung eintrat, zugleich die Form, auf welche das Pulver aufgetragen wurde, darstellende Masse. Man könnte die Erscheinung aus der beliebten Hypothese einer allge-

meinen Körperanziehung ableiten, wobei man der Erhitzung blos die Rolle spielen läfst, die einzelnen Körpertheile auszudehnen und eine Erweichung der Masse hervorzubringen. Wir sehen indefs bei ähnlichen Phänomenen auch häufig *Krystallisation* eintreten. „Ich fällete einmal, schrieb mir vor einiger Zeit *Gehlen* in einem (obwohl nicht zum Drucke bestimmten) Brief, Ytter-Erde. Der sehr fein zertheilte Niederschlag blieb in zwei Gläsern mit der salzigen Flüssigkeit stehen; als ich nach einigen Tagen wieder hinzukam, war er in beiden Gläsern krystallinisch und zwar in jedem verschieden. In dem einem Glase waren es lauter aus höchst feinen und kleinen Prismen zusammengehäufte Kügelchen; in dem andern war der Niederschlag spreuig blätterig. Die Krystalle waren freilich keine reine Erde, sondern enthielten noch salzige Theile. Sehr bekannt und leicht zu haben ist die Krystallisation des Algarothpulvers, wenn man es, das bei mäfsiger Verdünnung sehr fein niederfällt, in der sauren Flüssigkeit läfst. Das Gleiche zeigt sich bisweilen auch beim Wismuthweifs. Es war also nicht nöthig, dafs die oft grofsen Krystallmassen in der Natur einmal alle in einer Flüssigkeit *aufgelöst* seyn mufsten." — Man wird aber vergeblich versuchen die verschiedenen Formen der Krystallisation aus einer indifferenten allgemeinen Körperanziehung abzuleiten und Thomson bemerkt mit Recht in seinem System der Chemie Bd. III. S 258 dafs *Hauy's* Entdeckungen in der Krystallographie zu der Annahme einer Polarität der Grundtheilchen nöthigen, so unerklärlich auch diese Polarität sey. Da bei obigem Versuche Davy's, gleichwie es bei einem ähnlichen von Berzelius Bd. 6. S. 169. d. J. der Fall war, sich eine *Lichterscheinung* in dem Momente darstellt, wo die Körpertheile sich fester verbinden: so scheint wenigstens die Region bezeichnet zu werden, in welcher wir Aufklärung über jene Polarität zu suchen haben, und es stellet sich, wenn man nicht diese Lichterscheinung lieber einer qualitas occulta zuschreiben, als sie aus dem Bd. 5. S. 57 f. angege-

benen krystallelectrischen Standpuncte betrachten will, wieder ein neuer Beweis vor Augen von der im vorigen Hefte S. 305 besprochenen Unhaltbarkeit jener alten Hypothese einer indifferenten allgemeinen Körperanziehung, die allein durch Alterthümlichkeit so großes Ansehen gewinnen konnte.

Dalton's atomistische Theorie kann, auf jenem krystallelectrischen Standpunkte, ganz dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft gemäſs, aufgefaſst werden, und sein Wägen der Atome wird hier zu einem Wägen der sich bei chemischen Verbindungen zusammenreihenden Körperkrystalle, wodurch fast allein das Zusammentreffen einer so höchst willkürlichen Theorie mit der Erfahrung eine befriedigende Erklärung findet. Auch Berzelius scheint geneigt, die Lehre von den bestimmten chemischen Verbindungsverhältnissen aus jenem krystallelectrischen Standpuncte aufzufassen, der über manches (vergl. z. B. Bd. 7. S. 189) Aufklärung giebt, wo Daltons Theorie, wenn sie nicht etwa neue willkürliche Annahmen zu Hülfe nehmen will, nicht hinzureichen scheint. Doch hievon vielleicht bei anderer Gelegenheit mehreres.

Jetzt, nachdem durch *Stromeyer's* höchst interessante Entdeckung des Strontians in Arragonit (s. dessen Brief an Gilbert in dessen Annalen der Physik 1813. St. 3.) ein Hauptwiderspruch, welcher bisher zwischen Krystallographie und chemischer Analyse obwaltete, gehoben ist, kann es um so minder gewagt scheinen, die chemischen und krystallinischen Verbindungsgesetze aus einem und demselben Grundprincipe (dem electrischen) herzuleiten.

d. H.

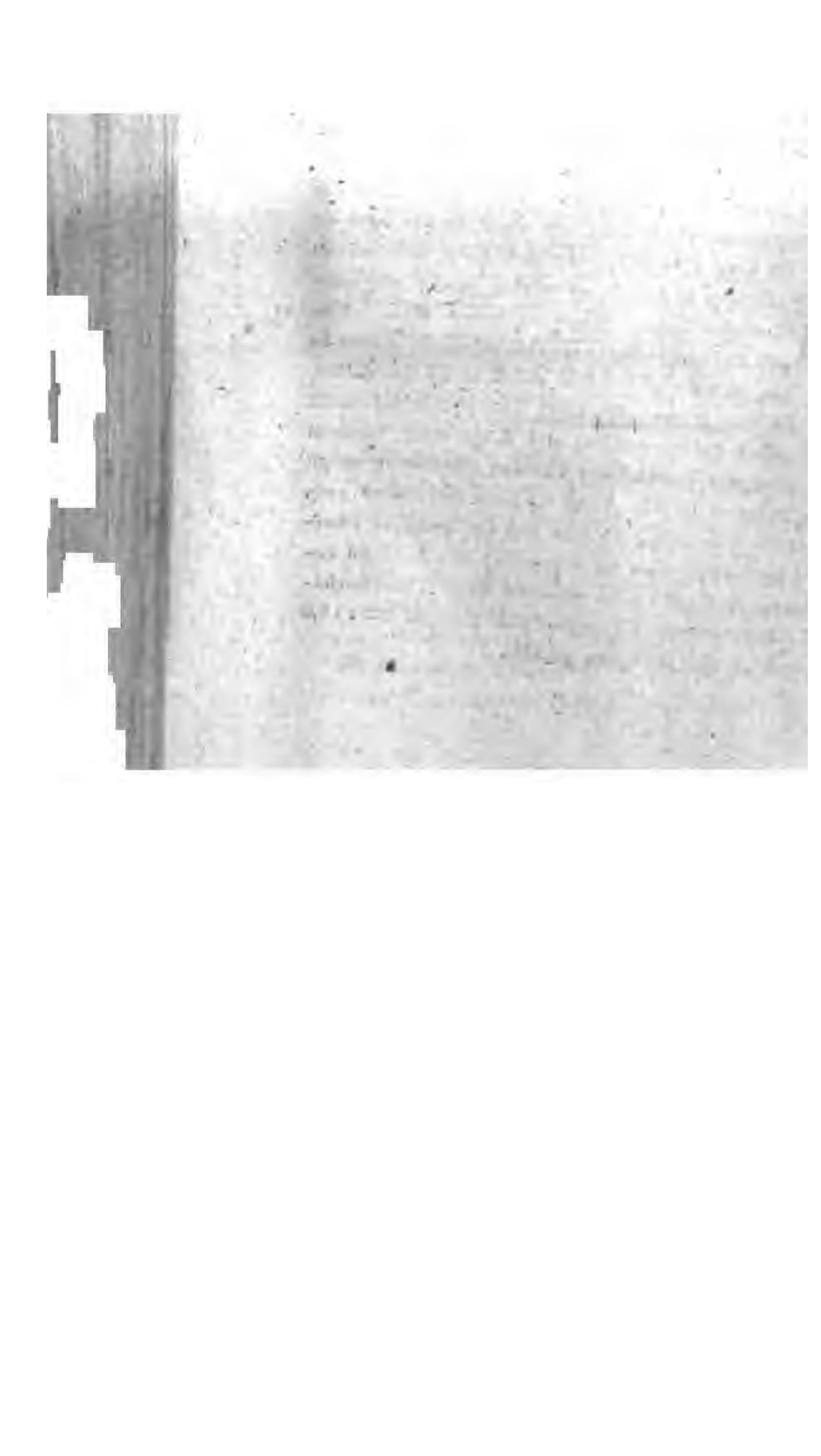
Verbesserungen.

Bd. 7. S. 496. Z. 9 v. o. steht 13,6 Gran statt 10,6 Gran *)

---

*) Ich habe schon S. 496 in der Note bemerkt, daſs in den Angaben der Zerlegung des festen oder flüssigen Phosphorhaloids ein Schreib- oder Druckfehler seyn müsse, welcher sich indeſs aus S. 507 corrigiren läſst, was ich hier nachtragen will, da die ganze Abhandlung auf die Resultate dieser Zerlegung sich bezieht. *Davy* sagt S. 507 das flüssige Phosphorhaloid bestehe aus 20 Phosphor und 67 Halogen. Da nun also 20 + 67 d. i. 87 Gewichtstheile desselben 67 Halogen enthalten, so werden in 13,6 nothwendig 10,473 Gewichtstheile Halogen enthalten seyn. Nun sind aber nach Berzelius 19,035 Gewichtstheile Salzsäure in 100 Hornsilber enthalten, folglich 10,473 in 55 Hornsilber. Demnach muſsten durch 13,6 Gran Phosphorhaloid nicht 43 Gr. Hornsilber gefällt werden, wie S. 496 steht, sondern 55 Gran, oder was dasselbe ist 43 Gran Hornsilber durch 10,6 Gran Phosphorhaloid. Diese 43 Gran Hornsilber enthalten aber 8,2 Salzsäure, so daſs 10,6 Gr. flüssiges Phosphorhaloid im Verhältnisse 2,4 Phosphor: 8,2 Halogen zusammengesetzt sind = 1 : 3,4 während festes Phosphorhaloid die Verhältniſstheile 3 Phosphor: 20 Halogen = 1 : 6,6 d. h. doppelt so viel Halogen, enthält.

d. H.



Auszug
des
meteorologischen Tagebuches
vom
Professor *Heinrich*
in
Regensburg.

Januar, 1815.



Auszug

des

meteorologischen Tagebuches

vom

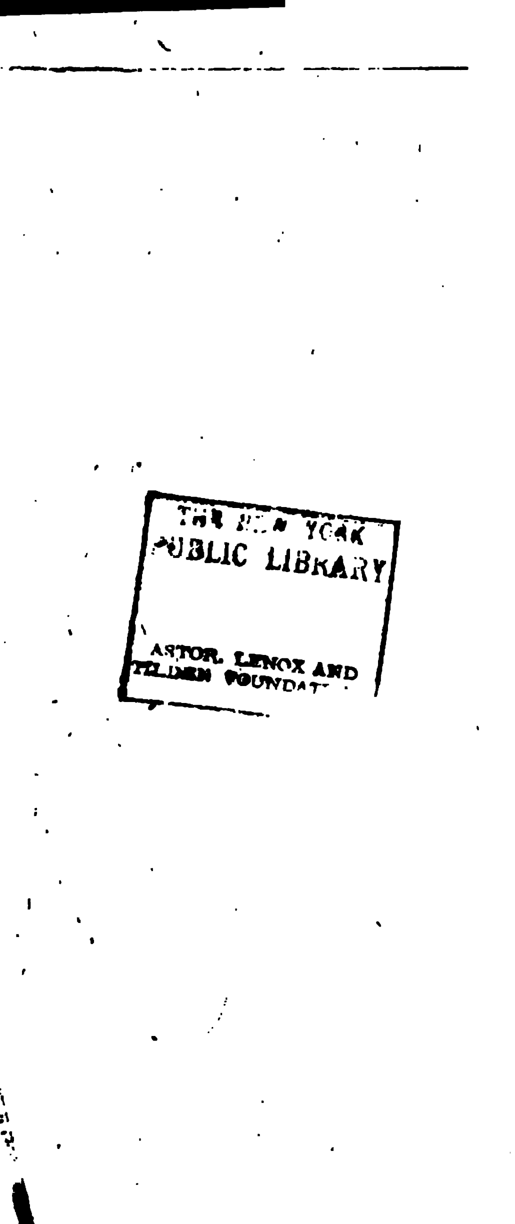
Professor *Heinrich*

in

Regensburg.

Januar, 1815.

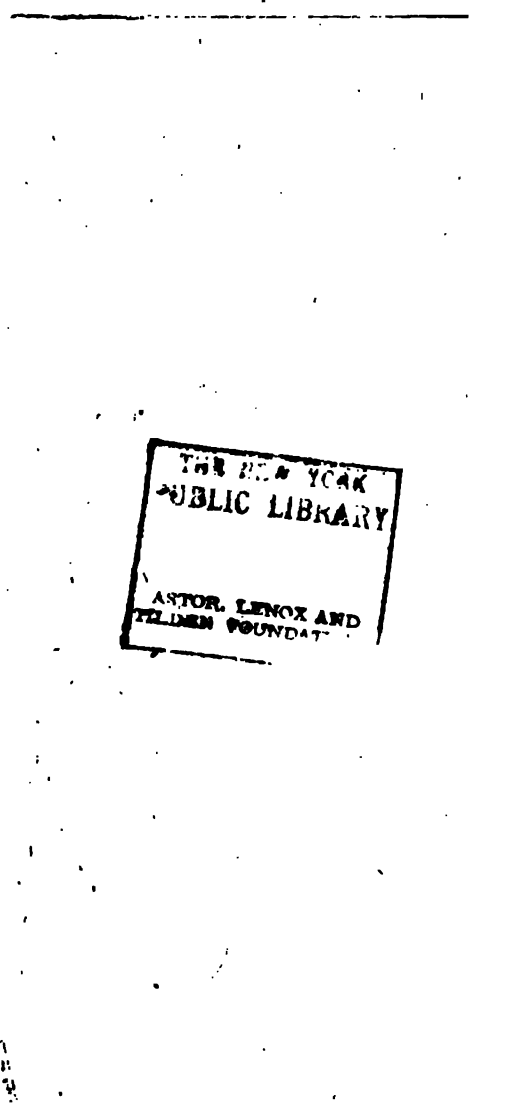
Monats-Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	8. 9 ½ A.	27″ 1‴, 67	3 ½ F.	27″ 0‴, 36	27″ 1‴, 08
2.	11 F.	27 3, 33	7 ½ A.	27 1, 15	27 2, 49
3.	10 A.	27 4, 27	1 ½ F.	27 1, 92	27 3, 02
4.	10 ½ F.	27 5, 00	4 A.	27 4, 27	27 4, 59
5.	3 F.	27 3, 77	4 A.	27 2, 85	27 3, 31
6.	10 F.	27 3, 69	11 A.	27 3, 10	27 3, 32
7.	5 F.	27 2, 63	5 A.	27 1, 84	27 2, 18
8.	1 ½ F.	27 1, 15	6 A.	26 10, 79	26 11, 79
9.	11 F. A.	26 11, 24	5 F.	26 10, 85	26 10, 97
10.	5 F.	26 10, 98	9 A.	26 10, 24	26 10, 48
11.	10 ½ A.	26 10, 64	7 F.	26 9, 92	26 10, 20
12.	11 A.	26 11, 20	4 F.	26 10, 71	26 10, 92
13.	10 ½ A.	26 11, 82	5 ½ F.	26 11, 19	26 11, 43
14.	11 A.	27 1, 14	5 F.	26 11, 95	27 0, 37
15.	10 A.	27 2, 47	5 F.	27 1, 47	27 1, 96
16.	9 ½ A.	27 3, 77	5 F.	27 2, 61	27 3, [illegible]
17.	10 ½ A.	27 3, 77	5 F.	27 3, 54	27 3, 58
18.	11 F.	27 3, 70	11 A.	27 2, 68	27 3, 20
19.	10 A.	27 2, 95	4 A.	27 2, 40	27 2, 58
20.	10 ½ A.	27 3, 86	3 A.	27 3, 02	27 3, 33
21.	4 ½ F.	27 3, 70	5 A.	27 2, 94	27 3, 30
22.	11 F.	27 4, 32	4 F.	27 3, 62	27 4, 01
23.	10 A.	27 4, 35	2 A.	27 3, 32	27 3, 68
24.	11 F.	27 5, 40	4 F.	27 4, 85	27 5, 13
25.	9 F.	27 4, 86	4 A.	27 4, 21	27 4, 55
26.	4 F.	27 4, 93	4 A.	27 4, 19	27 4, 60
27.	11 F.	27 4, 85	8 A.	27 4, 59	27 4, 66
28.	5 F.	27 4, 27	4 A.	27 3, 19	27 3, 68
29.	11 ½ A.	27 2, 74	2 ½ A.	27 1, 78	27 2, 19
30.	10 F. A.	27 3, 82	5 F.	27 2, 93	27 3, 67
31.	11 F.	27 3, 27	10 A.	27 0, 86	27 2. 35
Im ganz. Mon.	den 24ten. F.	27 5, 40	den 11ten F.	26 9, 92	27 2, 38

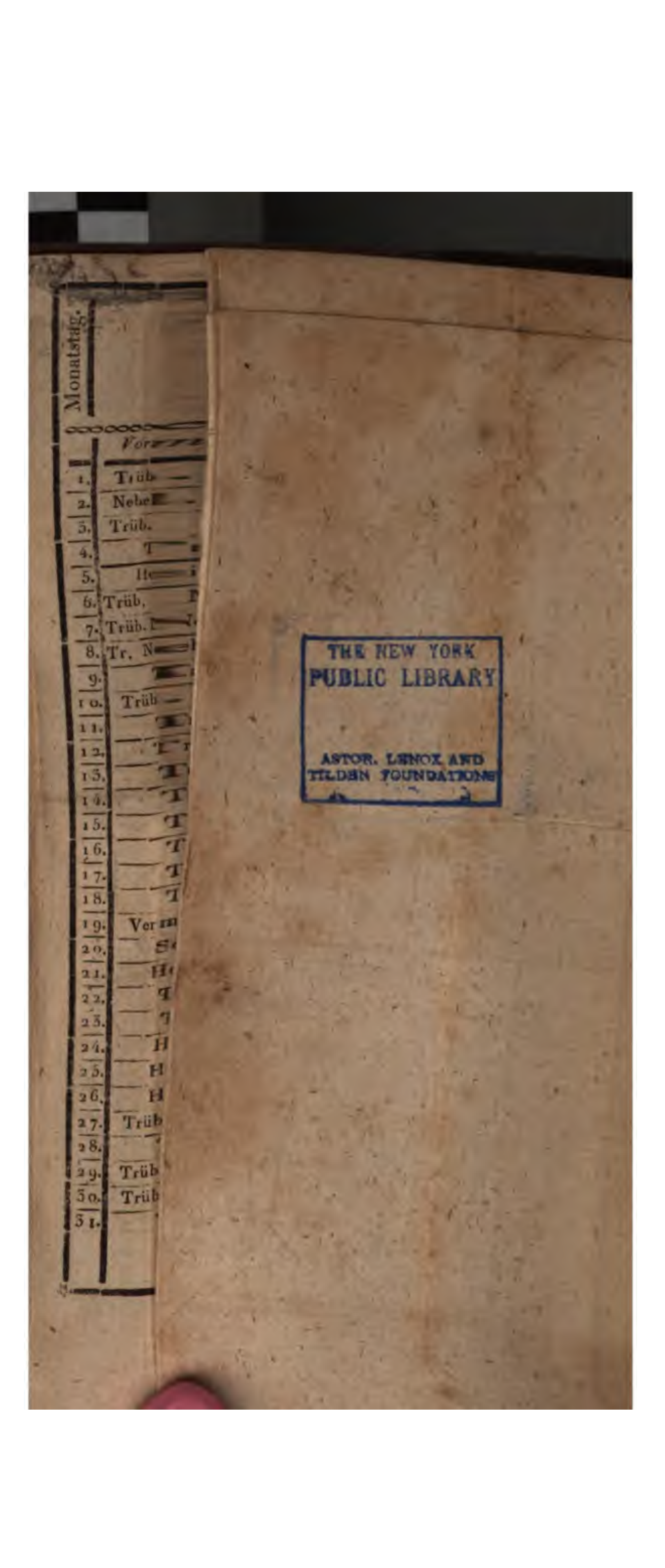

PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND

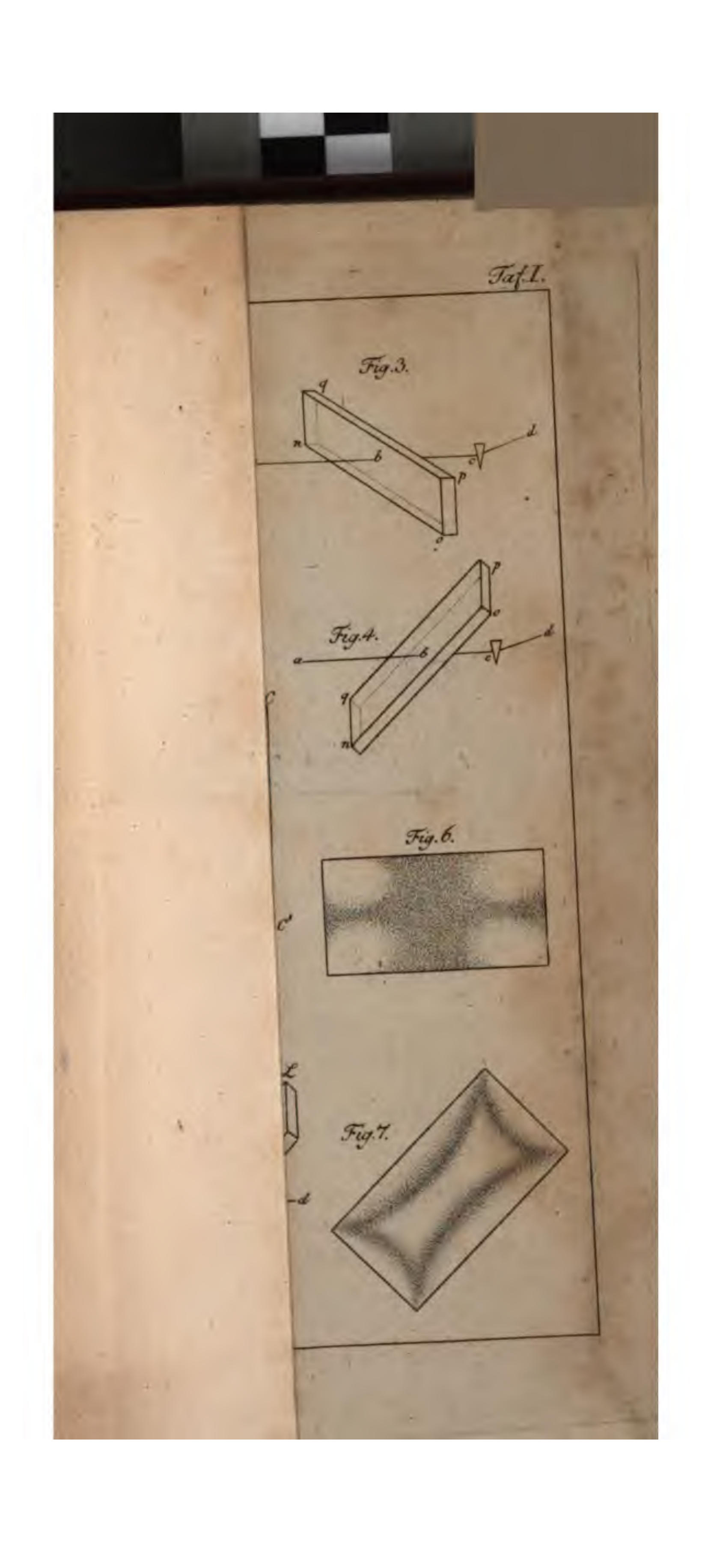
Monatstag.	Witterung.		
	Vormittag.	*Nachmittag.*	*Nachts.*
1.	Trüb. Verm.	Vermischt.	Trüb.
2.	Nebel. Verm.	Nebel. Trüb.	Trüb.
3.	Trüb. Regen.	Trüb.	Heiter. Trüb.
4.	Trüb.	Schön.	Heiter.
5.	Heiter.	Vermischt.	Schön.
6.	Trüb. Neblicht.	Schön.	Trüb. Nebel.
7.	Trüb. Nebel. Reif.	Trub. Nebel.	Trüb. Wind.
8.	Tr. Nebel. Reif.	Tr. Nebel. Wind.	Trüb. Wind.
9.	Trüb.	Trüb. Schnee.	Trüb. Schnee.
10.	Trüb. Schnee.	Trüb.	Trüb.
11.	Trüb.	Trüb.	Trüb.
12.	Trüb.	Trüb.	Trüb.
13.	Trüb.	Trüb.	Trüb.
14.	Trüb.	Trüb.	Trüb. Wind.
15.	Trüb.	Verm. Nebel.	Trüb. Wind.
16.	Trüb.	Trüb.	Trüb.
17.	Trüb.	Trüb.	Trüb. Wind.
18.	Trüb.	Trüb. Nebel.	Heiter.
19.	Verm. Nebel.	Schön.	Heiter.
20.	Schön.	Schön.	Heiter.
21.	Heiter.	Heiter.	Heiter. Tr. Wind.
22.	Trüb.	Trüb.	Trüb. Schnee.
23.	Trüb.	Schön.	Heiter Wind.
24.	Heiter.	Heiter.	Heiter.
25.	Heiter.	Heiter.	Heiter.
26.	Heiter.	Schön.	Trüb.
27.	Trüb. Schnee.	Vermischt.	Trüb.
28.	Trüb.	Trüb Schnee.	Trüb. Wind.
29.	Trüb. Schnee.	Verm. Wind.	Trüb. Schnee.
30.	Trüb. Schnee.	Trüb. Wind.	Trüb. Schnee.
31.	Trüb.	Trüb. Wind.	Trüb. Sturm.

Summarische Uebersicht der Witterung.

Heitere Tage
Schöne Tage
Vermischte Tage
Trübe Tage
Windige Tage
Tage mit Regen
Tage mit Schnee
Tage mit Nebel
Tage mit Reif
Heitere Nächte
Schöne Nächte
Verm. Nächte
Trübe Nächte
Nächte mit Wind
Stürmische Nächte
Nächte mit Schnee
Nächte mit Nebel
Betrag des Schneewassers 10 Lini
Herrschende Wi NW. NO.
Zahl der Beobachtungen. 322




Monatstag.
Trüb
Nebel
Trüb.
Trüb,
Trüb.
Tr, N
Trüb
Ver
Trüb
Trüb
Trüb



Taf. I.
Fig. 3.
q
n
b
c
d
p
o
Fig. 4.
p
o
d
a
b
c
q
n
Fig. 6.
Fig. 7.

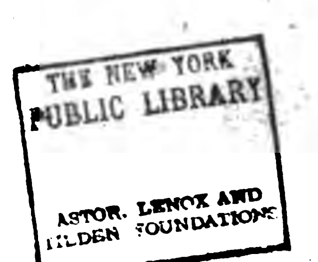



Fig. 9.
Fig. 12.

